

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09K 19/54, 19/00, 19/20, 19/38, C09D 5/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/47694 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. August 2000 (17.08.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00915 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 2000 (05.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 05 394.4 10. Februar 1999 (10.02.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEYER, Frank [DE/DE]; Bahnhofstrasse 9-13, D-69115 Heidelberg (DE). ISHIDA, Hiroki [JP/JP]; 4-5-15, Nakamachi, Setagaya-ku, Tokyo 158-0091 (JP). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). NEUMANN, Horst [DE/DE]; Georg-Herwegh-Str. 27, D-67061 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE SUBSTANCE MIXTURES (54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINE STOFFGEMENGE (57) Abstract <p>The invention relates to liquid crystalline substance mixtures which contain at least one compound selected from the group consisting of the compounds of the formula (Ia): $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M^1-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ and of the formula (Ib): $Z^3-Y^5-A^3-Y^7-M^2-P$, wherein the variable P means hydrogen, C_1-C_{15}-alkyl or a $-Y^8-A^4-Y^6-Z^4$ group, Z^1 to Z^4 polymerisable groups, Y^1 to Y^8 linking groups, A^1 to A^4 spacer and M^1 and M^2 mesogenic groups. Said liquid crystalline mixtures of substances optionally contain further additives selected from photoinitiators, reactive diluents and diluents, auxiliaries, colourants and stabilisers. The invention also relates to the use of such liquid crystalline mixtures of substances as printing ink, for printing or coating substrates, in electrooptic components, for forgery-proof marking of objects and for producing films or coatings.</p> (57) Zusammenfassung <p>Flüssigkristalline Stoffgemenge, enthaltend mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel (Ia): $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M^1-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ und der Formel (Ib): $Z^3-Y^5-A^3-Y^7-M^2-P$, in welchen die Variable P Wasserstoff, C_1-C_{15}-Alkyl oder eine Gruppierung $-Y^8-A^4-Y^6-Z^4$, Z^1 bis Z^4 polymerisierbare Gruppierungen, Y^1 bis Y^8 verknüpfende Gruppen, A^1 bis A^4 Spacer und M^1 und M^2 mesogene Gruppen bedeuten und gegebenenfalls weitere Zusätze, ausgewählt aus Photoinitiatoren, Reaktivverdünnern und Verdünnungsmitteln, Hilfsmitteln, Farbstoffen, Stabilisatoren. Verwendung solcher flüssigkristallinen Stoffgemenge als Druckfarbe, zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, in elektrooptischen Bauteilen, zur fälschungssicheren Markierung von Gegenständen und zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

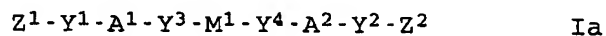
Flüssigkristalline Stoffgemenge

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Stoffgemenge, welche als Komponenten

- 10 A) eine flüssigkristalline Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel Ia



- 15 und der Formel Ib



in welchen die Variablen

20

P Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl oder eine Gruppierung -Y⁸-A⁴-Y⁶-Z⁴,

Z¹ bis Z⁴ polymerisierbare Gruppierungen,

- 25 Y¹ bis Y⁸ verknüpfende Gruppen,

A¹ bis A⁴ Spacer,

M¹ und M² mesogene Gruppen,

30

- B) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

b1) Photoinitiatoren,

35

b2) Reaktivverdünnern und

b3) Verdünnungsmitteln,

- 40 C) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

c1) Entschäumen und Entlüftern,

- 45 c2) Gleit- und Verlaufshilfsmitteln

- c3) thermisch härtenden oder strahlenhärtenden Hilfsmitteln,
c4) Substratnetz Hilfsmitteln,
5 c5) Netz- und Dispergierhilfsmitteln,
c6) Hydrophobierungsmitteln,
c7) Haftvermittlern und
10 c8) Hilfsmitteln zur Verbesserung der Kratzfestigkeit,
D) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
15 d1) Farbstoffen und
d2) Pigmenten
20 und
E) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe der Licht-, Hitze- und/oder Oxidationsstabilisatoren
25 enthalten.

Eine ausführliche Definition der Variablen Z^1 bis Z^4 , Y^1 bis Y^8 , A^1 bis A^4 , P , M^1 und M^2 ist der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.

- 30 Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung solcher flüssigkristallinen Stoffgemenge als Druckfarbe, zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, in elektrooptischen Bauteilen, zur fälschungssicheren Markierung von Gegenständen und zur Herstellung
35 von Filmen oder Beschichtungen, welche im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm selektiv Licht reflektieren.

- Weiter betrifft die Erfindung Polymerisate oder polymerisierte Filme, welche durch Polymerisation der erfindungsgemäßen flüssig-
40 kristallinen Stoffgemenge erhalten werden, und die Verwendung solcher polymerisierten Filme als optische Filter, Polarisatoren, Dekorationsmittel, fälschungssichere Markierungsmittel und Reflexionsmedien für die selektive Reflexion von Strahlung im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm.

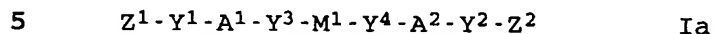
Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten unter Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge.

- 5 Weiter betrifft die Erfindung Substrate, auf welche die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge oder die erfindungsgemäßen Polymerisate oder polymerisierten Filme aufgebracht oder welche gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt oder beschichtet sind.
- 10 In der Schrift WO 96/02597 wird ein Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Substraten mit einem Beschichtungs- oder Bedruckungsmittel beschrieben, wobei letzteres flüssigkristalline polymerisierbare Monomere enthält. Das Beschichtungs- oder Be-
- 15 druckungsmittel enthält hierbei entweder ein chirales flüssigkristallines Monomeres oder ein achirales flüssigkristallines Monomeres und eine nicht flüssigkristalline Verbindung sowie polymere Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, welche durch Polymerisation in das polymere Bindemittel überführt werden können.
- 20 Entsprechend den in dieser Schrift aufgeführten Beispielen lassen sich diese Bedruckungs- oder Beschichtungsmittel mittels diverser Auftragstechniken, z.B. durch Spritzen oder im Offsetdruck, auf verschiedene Substrate aufbringen und bilden dort nach der Aus-
- 25 härtung, z.B. durch Bestrahlung mit UV-Licht, festhaftende und gegen äußere Einflüsse beständige Schichten.

- Die solchermaßen erhaltenen Schichten zeigen jedoch meist nicht das gewünschte Maß an Brillanz und Helligkeit. Weiter sind die
- 30 beschriebenen Bedruckungs- oder Beschichtungsmittel, u.a. wegen ihrer durchweg hohen Viskosität, nicht optimal für die Verdrückung, insbesondere in Durch-, Flach- und Hochdruckverfahren, geeignet.
- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, flüssigkristalline Stoffgemenge bereitzustellen, welche u.a. als Druckfarbe in gängigen Druckverfahren einsetzbar sind und die Erzielung von Drucken mit hoher Farbechtheit, Brillanz und Helligkeit sowie die Herstellung homogener und glatter flüssigkristalliner Schichten
- 40 und Filme ermöglichen.

- Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe in vorteilhafter Weise durch die eingangs beschriebenen flüssigkristallinen Stoffgemenge gelöst wird, welche, neben den gegebenenfalls vorhandenen Kompo-
- 45 nenten B) bis E), als Komponente

- A) eine flüssigkristalline Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel Ia



und der Formel Ib



in welchen die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15 Z^1 bis Z^4 polymerisierbare Gruppierungen,

Y^1 bis Y^8 eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-,

20 R Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl,

A^1 bis A^4 Spacer mit 1 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

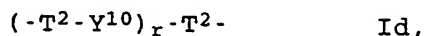
25 P Wasserstoff, C_1-C_{15} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein kann und in welchem nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff, Schwefel, -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, oder eine Gruppierung $-Y^8-A^4-Y^6-Z^4$, worin die Variablen die zuvor beschriebene Bedeutung besitzen,

35 M^1 eine mesogene Gruppe der Formel Ic



und

40 M^2 eine mesogene Gruppe der Formel Id



45 worin die Variablen in den Formeln Ic und Id unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

5

T^1 , T^1' und T^2 zweiwertige gesättigte oder ungesättigte carbo- oder heterocyclische Reste,

5 Y^9 und Y^{10} Brückenglieder gemäß der Definition von Y^1 bis Y^8 oder $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$ oder $-N=N-$,

r ein Wert von 0, 1, 2 oder 3,

10 wobei die Reste T^2 und Y^{10} für den Fall, daß r verschieden von 0 ist, gleich oder verschieden sein können, enthalten.

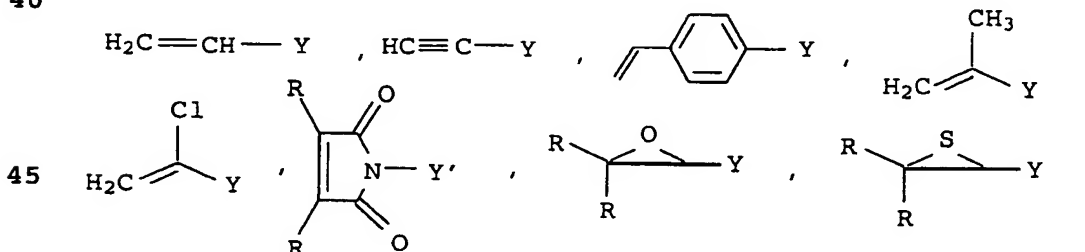
Komponente A) der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffmenge umfaßt hierbei sowohl flüssigkristalline Mischungen, welche reine flüssigkristalline Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib
15 enthalten, als auch solche Mischungen, welche zusätzlich noch nicht flüssigkristalline Mischungsbestandteile enthalten, insgesamt jedoch flüssigkristallines Verhalten aufweist. Solche nicht flüssigkristallinen Mischungsbestandteile sind üblicherweise Nebenprodukte, welche bei der Synthese der flüssigkristallinen Ver-
20 bindungen oder der Synthese von Mischungen der flüssigkristallinen Verbindungen entstehen.

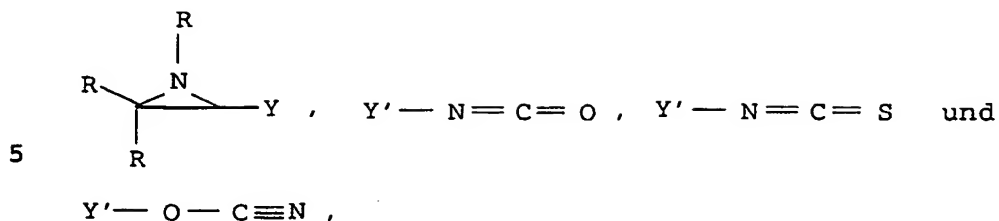
Neben den flüssigkristallinen Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib (und gegebenenfalls Nebenprodukten) enthält Komponente A)
25 vorzugsweise noch mindestens eine chirale Verbindung, welche selbst aber nicht notwendigerweise flüssigkristallines Verhalten aufweisen muß. Die Anwesenheit solcher chiralen Verbindungen führt -zumindestens innerhalb gewisser Temperaturbereiche- zur Ausbildung chiral-nematischer (cholesterischer) Phasen, welche
30 meist interessante optische Eigenschaften besitzen.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung die flüssigkristallinen Stoffgemenge bzw. die flüssigkristallinen Mischungen (Komponente A)) nicht zwingend solche
35 chiralen Verbindungen enthalten müssen.

Als polymerisierbare Gruppierungen Z^1 bis Z^4 kommen -in Verbindung mit den Brückengliedern Y^1 bis Y^8 - beispielsweise in Frage

40





wobei Y für die Definition der Brückenglieder Y^1 bis Y^8 , d.h. eine
 10 chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$,
 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CO}-\text{NR}-$, $-\text{NR}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$, $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ oder $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}-$
 und R für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, d.h. Methyl, Ethyl, n-Pro-
 pyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl und
 15 Y' für eine chemische Einfachbindung steht (im Folgenden werden
 die polymerisierbaren Gruppierungen Z^1 bis Z^4 in Verbindung mit
 den Brückengliedern Y^1 bis Y^8 als polymerisierbare Einheiten bzw.
 als Z-Y und/oder Z- Y' bezeichnet).

Von diesen polymerisierbaren Einheiten können die Cyanate spontan
 20 zu Cyanuraten trimerisieren. Die Maleinimidogruppe eignet sich
 besonders zur radikalischen Copolymerisation mit flüssigkristal-
 linen Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib, welche Styrylgrup-
 pen als polymerisierbare Einheiten enthalten.

25 Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib mit Epoxid-, Thiiran-,
 Aziridin-, Isocyanat- und Isothiocyanatgruppen benötigen zur Po-
 lymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven
 Einheiten. So können beispielsweise die entsprechenden Isocyanate
 mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten
 30 polymerisieren. Analoges gilt für die entsprechenden Thiirane und
 Aziridine.

Die komplementären reaktiven Einheiten können in flüssigkristal-
 linen Verbindungen enthalten sein, welche ähnlich solchen der
 35 Formel Ia und/oder Ib der Komponente A) des flüssigkristallinen
 Stoffgemenges aufgebaut sind. Anstelle der Gruppen Z^1 - Y^1 -, Z^2 - Y^2 -,
 Z^3 - Y^5 - und/oder Z^4 - Y^6 - enthalten diese Verbindungen jedoch bei-
 spielsweise Hydroxy-, Mercapto- oder NHR-Gruppen, wobei in letz-
 teren R die Bedeutung von Wasserstoff oder etwa C_1 - C_4 -Alkyl be-
 40 sitzt. Weiter können die komplementären reaktiven Einheiten auch
 in Hilfsverbindungen enthalten sein, die in das flüssigkristal-
 line Stoffgemenge eingebracht werden.

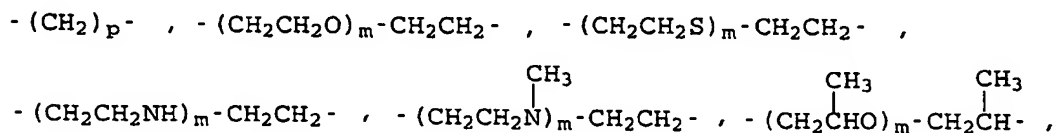
Je nachdem, ob Komponente A) flüssigkristalline Verbindungen der
 45 Formel Ib mit einer oder zwei polymerisierbaren Einheiten enthält
 und gegebenenfalls abhängig vom Anteil dieser Verbindungen, und
 in Abhängigkeit u.a. vom Mengenverhältnis der flüssigkristallinen

Verbindungen mit polymerisierbaren zu solchen mit komplementären Einheiten bzw. vom Mengenverhältnis der flüssigkristallinen Verbindungen mit polymerisierbaren zu Hilfsverbindungen mit komplementären Einheiten erhält man unterschiedlich stark vernetzte und damit den jeweiligen Erfordernissen entsprechend angepaßte polymere Produkte.

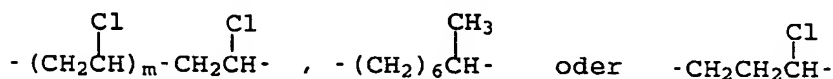
Die Spacer A¹ und A² enthalten üblicherweise 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome und bestehen aus vorwiegend linearen aliphatischen Gruppen. Die Kohlenstoffkette kann darüber hinaus durch ein oder mehrere Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiert und/oder durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch nichtbenachbarte Imino- oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein. Als C₁-C₄-Alkylreste kommen für letztere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

20



25



wobei

p einen ganzzahligen Wert von 1 bis 30, vorzugsweise von 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, und m einen ganzzahligen Wert von 1 bis 14, vorzugsweise von 1, 2 oder 3, annimmt.

Als C₁-C₁₅-Alkyl für P kommen vorzugsweise unverzweigte Alkylketten in Frage, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl oder n-Pentadecyl.

Diese C₁-C₁₅-Alkylreste können durch ein oder mehrere, in der Regel bis zu drei, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein. Beispielsweise steht P dann für i-Propyl ("1-Methylethyl"), sec-Butyl ("1-Methylpropyl"), i-Butyl ("2-Methylpropyl"), tert-Butyl ("1,1-Dimethylethyl"), 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl,

1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl oder die einfach, zweifach oder dreifach mit Methyl substituierten Reste n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl oder n-Pentadecyl und deren Isomere. Durch
 5 formalen Ersatz der Methylgruppen in den exemplarisch genannten Resten durch Fluor, Chlor oder Brom erhält man die entsprechenden mit Halogen substituierten C₁-C₁₅-Alkylreste.

Nicht benachbarte CH₂-Gruppen des C₁-C₁₅-Alkyl können durch Sauer-
 10 stoff, Schwefel, -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -O-CO-O- ersetzt sein.

Bevorzugt sind im gegebenen Fall die CH₂-Gruppen des C₁-C₁₅-Alkyl durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt.

15 Vorzugsweise sind im gegebenen Fall bis zu vier CH₂-Gruppen des C₁-C₁₅-Alkyl ersetzt.

Als C₁-C₁₅-Alkyl, in welchem CH₂-Gruppen der Kohlenstoffkette durch Sauerstoff in Etherfunktion ersetzt sind, kommen für P in
 20 Frage z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 4-Ethoxybutyl, 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl und die entsprechenden Schwefel-Analoga.

P kann auch eine Gruppierung -Y⁸-A⁴-Y⁶-Z⁴ bedeuten, worin die Variablen der zuvor gegebenen Definition gehorchen.

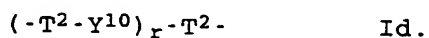
30

M¹ entspricht einer mesogenen Gruppe der Formel Ic



35 und

M² einer mesogenen Gruppe der Formel Id



40

In den Formeln Ic und Id haben die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung:

T¹, T^{1'} und T² zweiwertige gesättigte oder ungesättigte carbo-
 45 oder heterocyclische Reste,

Y^9 und Y^{10} Brückenglieder gemäß der Definition von Y^1 bis Y^8 oder $-CH_2-O-$, $-O-CH_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$ oder $-N=N-$ und

r ein Wert von 0, 1, 2 oder 3.

5

Für den Fall, daß r Werte von 1, 2 oder 3 annimmt, können die Reste T^2 und Y^{10} gleich oder verschieden sein.

Vorzugsweise ist r gleich 1 oder 2.

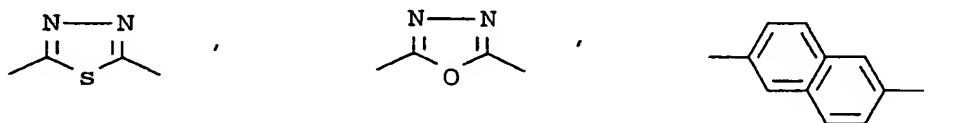
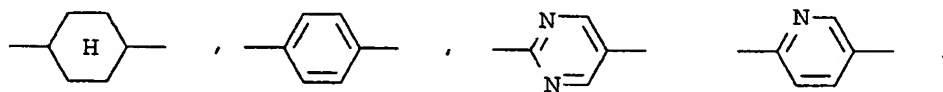
10

Somit handelt es sich bei den mesogenen Gruppen M^1 um "zweikernige" und bei den mesogenen Gruppen M^2 um "ein-", "zwei-", "drei-" oder "vierkernige", vorzugsweise jedoch um "zwei-" oder "dreikernige" Einheiten.

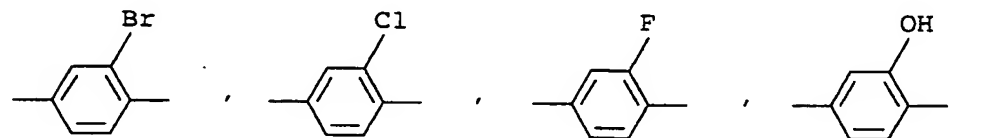
15

Die Reste T^1 , $T^{1'}$ und T^2 können, sofern möglich, bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkyl-carbonyloxy, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro tragen kann. Im Falle von substituierten Resten T^1 und/oder $T^{1'}$ und/oder T^2 ist jedoch eine einfache Substitution bevorzugt.

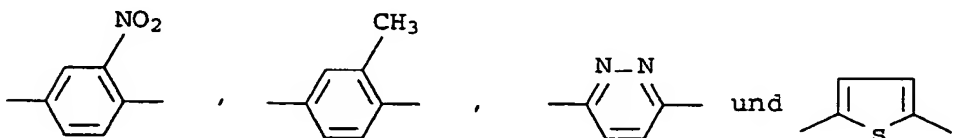
25 Insbesondere kommen als Reste T^1 , $T^{1'}$ und T^2 in Betracht



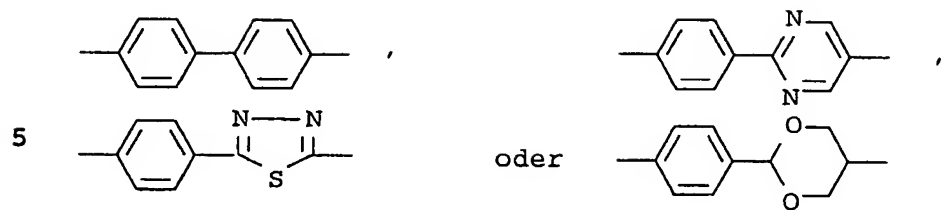
35



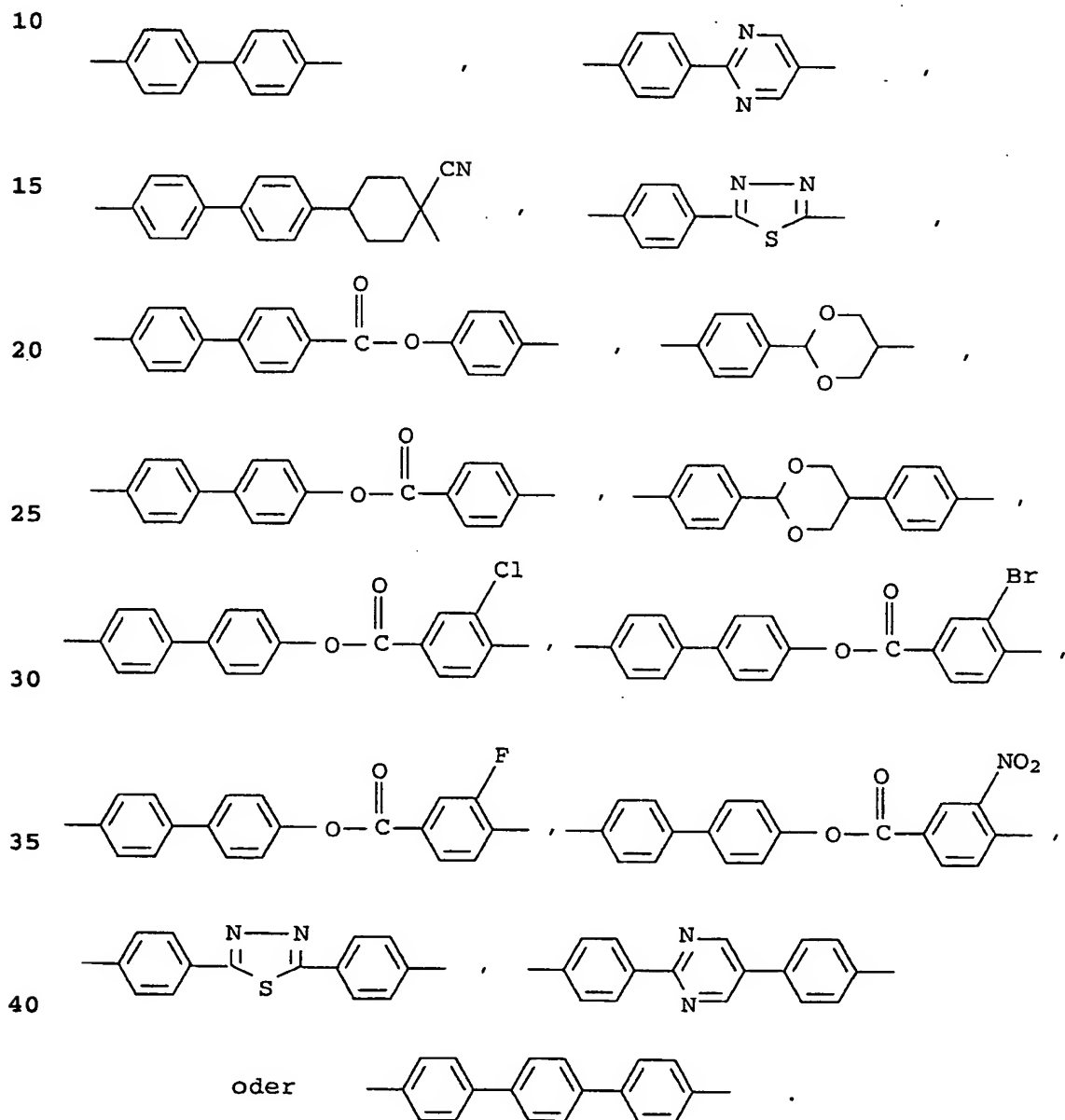
40



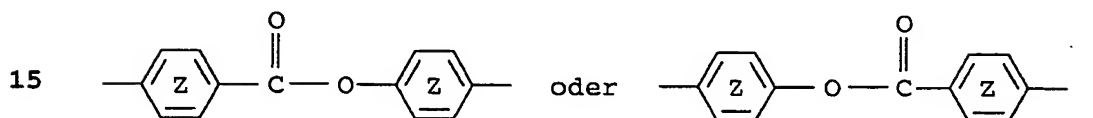
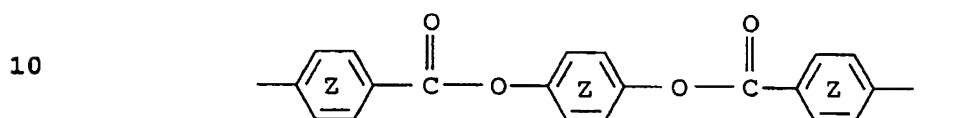
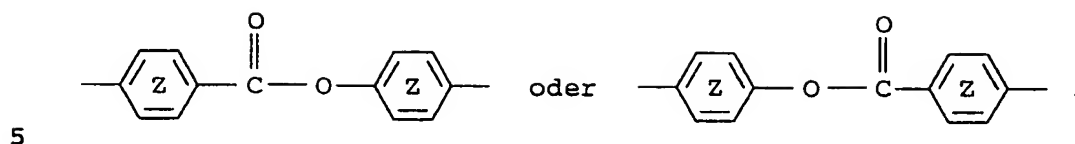
45 Bevorzugt als mesogene Gruppen M^1 sind z.B.



Bevorzugt als mesogene Gruppen M^2 sind z.B.



45 Besonders bevorzugt sind mesogene Gruppen M^1 der folgenden Formeln

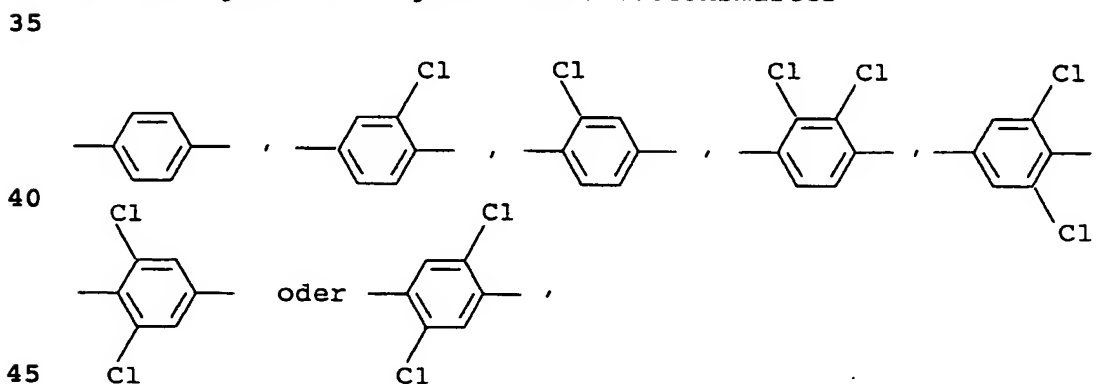


wobei jeder Ring Z bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_{20} -Monoalkylaminocarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyl, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonyloxy, C_1 - C_{20} -Alkylcarbonylamino, Formyl, Halogen, Cyan, Hydroxy oder Nitro tragen kann.

25 Bevorzugte Substituenten für die aromatischen Ringe Z sind neben Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Formyl und Hydroxy vor allem kurzkettige aliphatische Reste wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl sowie Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkylcarbonylamino- und Mono-

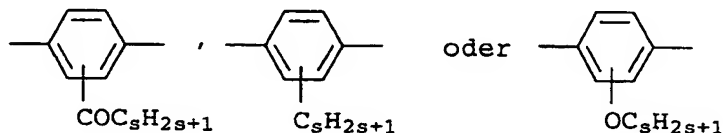
30 alkylaminocarbonylreste, die diese Alkylgruppen enthalten.

Die Benzolringe Z der besonders bevorzugten Gruppen M^1 bzw. die äußeren Benzolringe Z der besonders bevorzugten Gruppen M^2 besitzen vorzugsweise folgende Substitutionsmuster



oder sie sind analog mit F, Br, CH₃, OCH₃, CHO, COCH₃, OCOCH₃ oder CN anstelle von Cl substituiert, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen

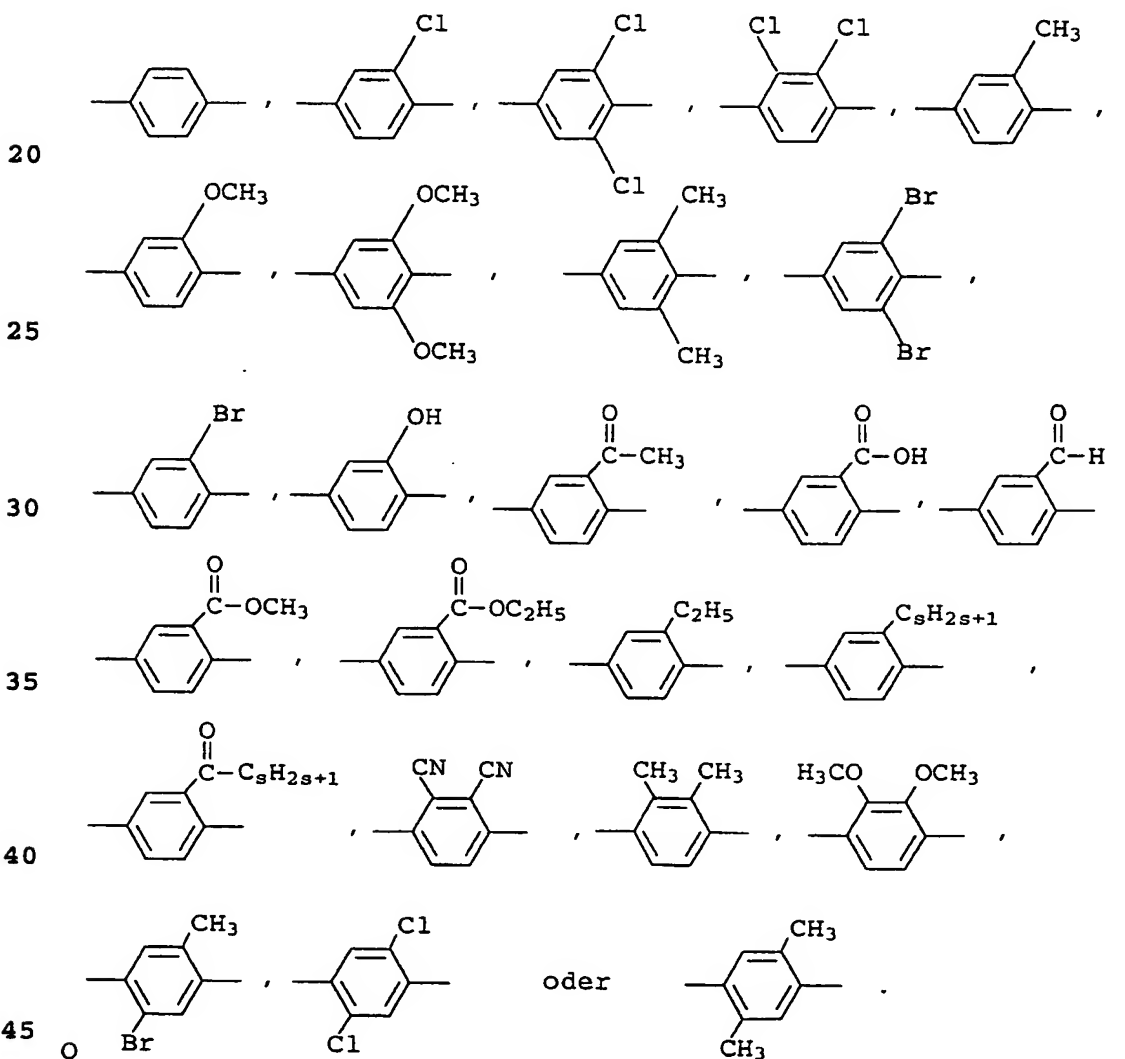
5



10 zu nennen, bei denen s einen ganzzahligen Wert von 2 bis 20, vorzugsweise von 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15, annimmt.

Die bevorzugten Substitutionsmuster der mittleren Benzolringe Z der besonders bevorzugten Gruppen M² sind

15



Bevorzugt bedeuten in den Verbindungen der Formeln Ia und Ib Y^1 bis Y^5 , Y^7 , Y^9 und Y^{10} sowie im gegebenen Fall Y^6 und Y^8 unabhängig voneinander Sauerstoff, $-O-CO-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-O-$.

- 5 Bevorzugte flüssigkristalline Stoffgemenge enthalten als Komponente A) eine flüssigkristalline Mischung, welche mindestens eine Verbindung der oben gezeigten Formel Ia und mindestens eine Verbindung der oben gezeigten Formel Ib enthält.
- 10 Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Stoffgemenge und deren bevorzugte Ausführungsformen Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib, in welchen die polymerisierbaren Einheiten Z^1-Y^1- , Z^2-Y^2- , Z^3-Y^5- und im gegebenen Fall Z^4-Y^6- aus der Gruppe bestehend aus Methacryloyloxy, Acryloyloxy und Vinyloxy ausgewählt sind.

Weiterhin sind bevorzugt solche erfindungsgemäße flüssigkristalline Stoffgemenge und deren Bevorzugungen, welche eine Viskosität bei 20°C von 0,5 bis 10,0 Pa.s besitzen.

- 20 Die Viskositätswerte verstehen sich dabei als Werte der Fließviskosität bestimmt in Kegel-Platte-Geometrie.

- Die Bestimmung der Viskositäten kann beispielsweise mit einem
25 "Rheometrics Dynamic Spectrometer" der Firma Rheometrics erfolgen.

- Weitere flüssigkristalline Verbindungen, welche den Formeln Ia und Ib entsprechen und welche in der, die flüssigkristallinen Mischungen enthaltenden Komponente A) enthalten sein können, finden
30 sich in den Schriften WO 97/00600 und WO 98/47979 sowie der älteren deutschen Patentanmeldung 197 35 829.3.

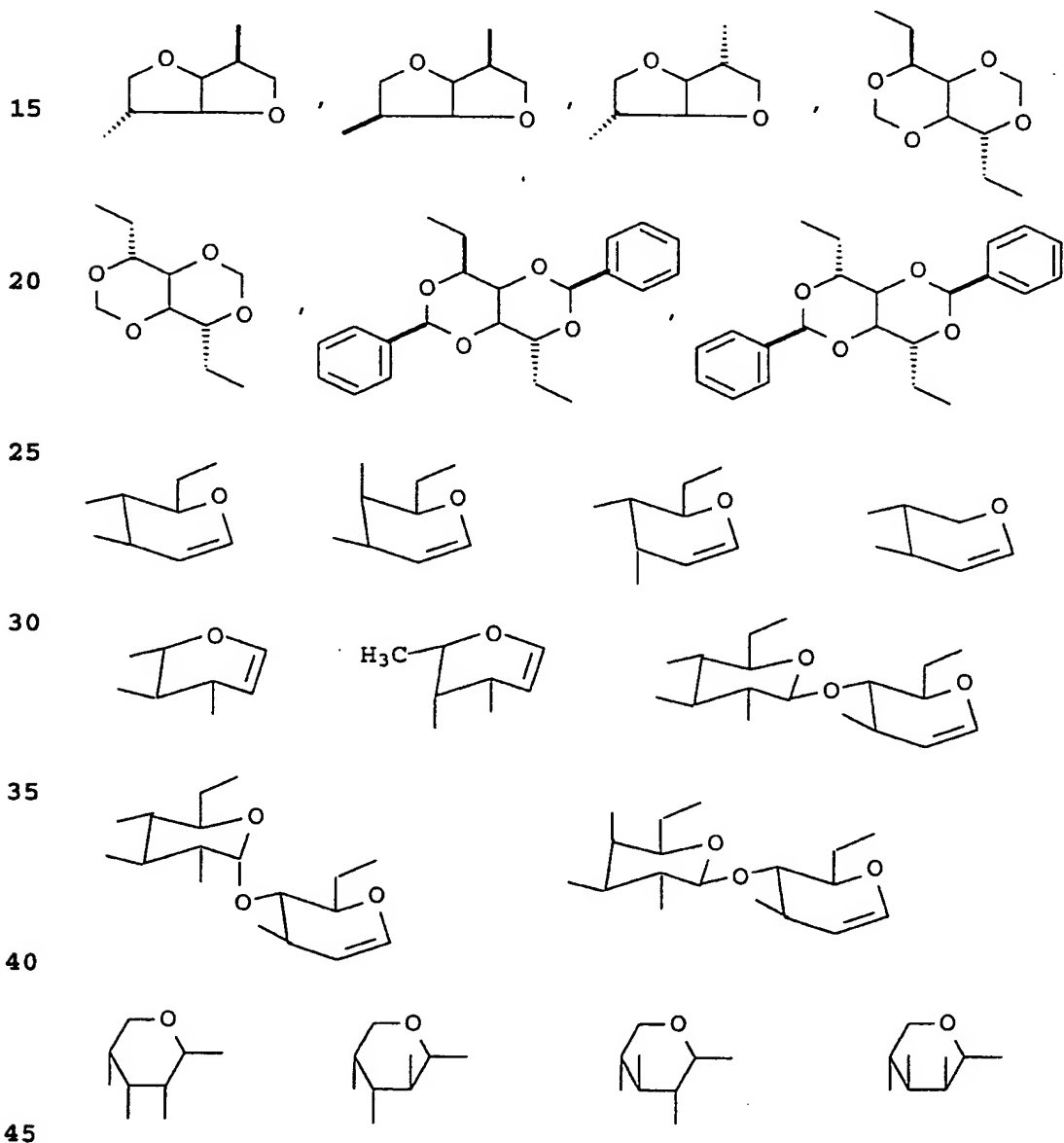
- Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Stoffgemenge und
35 deren bevorzugte Ausführungsformen in Komponente A) einen Anteil der Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib von 40 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente A).

- Sind chirale Verbindungen in der flüssigkristallinen Mischung
40 (Komponente A)) zugegen, so entsprechen sie vorzugsweise den allgemeinen Formeln Ie, If, Ig und Ih,

- | | | | | |
|----|-------------------|-----|--|-----|
| | $(Z^5-Y^{11})_nX$ | Ie, | $(Z^5-Y^{11}-A^5-Y^{12})_nX$ | If, |
| 45 | $(Z^5-Y^{11})_nX$ | Ig, | $(Z^{11}-Y^{11}-A^5-Y^{12}-M-Y^{13})_nX$ | Ih, |

in welchen die Variablen Z^5 polymerisierbare Gruppierungen, Y^{11} bis Y^{13} Brückenglieder, A^5 Spacer und M mesogene Gruppen bezeichnen und welche dieselbe allgemeine Bedeutung wie die Variablen Z^1 bis Z^4 , Y^1 bis Y^8 , A^1 bis A^4 und M^1 und M^2 in den Formeln Ia und Ib 5 (sowie für M in den Formeln Ic und Id) besitzen. n steht für Werte von 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und X für n -wertige chirale Reste. Die n an den chiralen Rest X gebundenen Gruppierungen können hierbei gleich oder verschieden sein.

10 Entsprechende Reste X sind beispielsweise



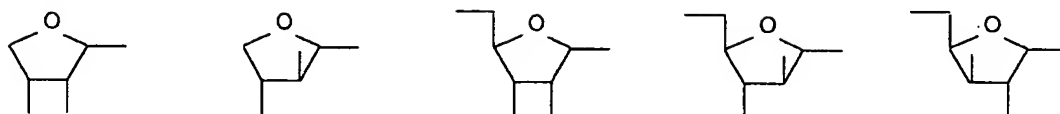
5



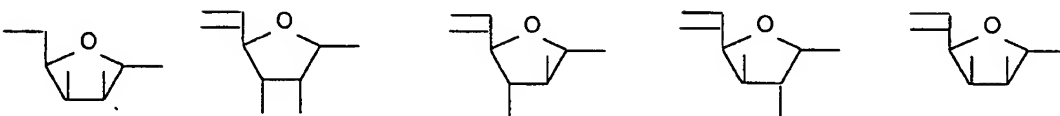
10



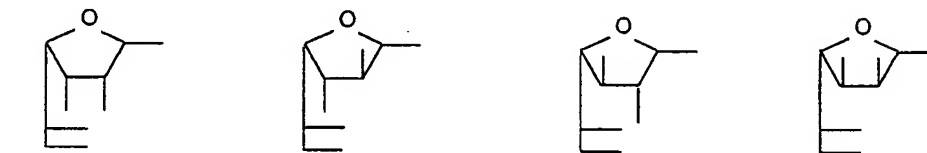
15



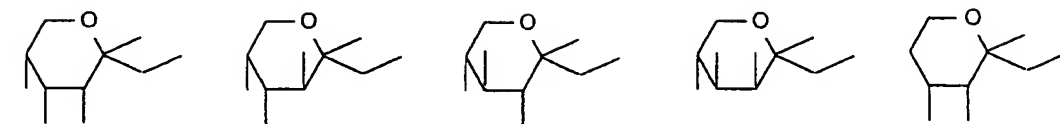
20



25



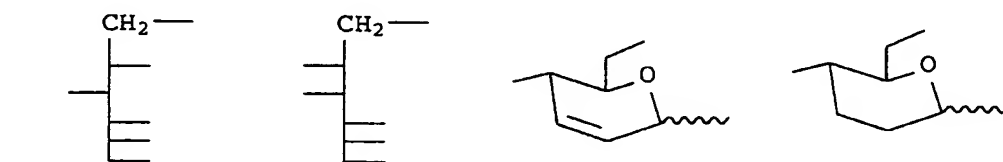
30



35



40

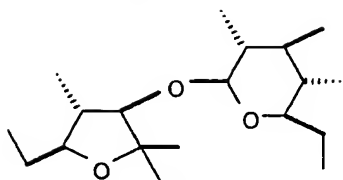
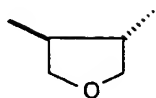


45

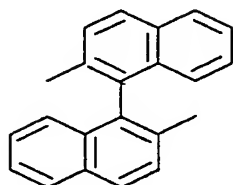


16

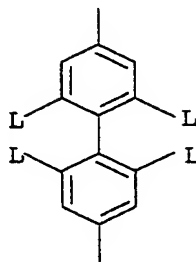
5



10



oder



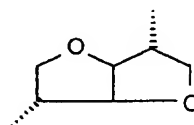
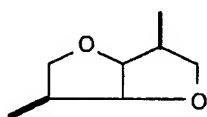
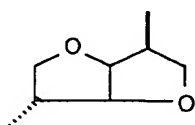
15

wobei

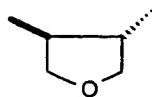
- 20 L R, RO, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, und R C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind

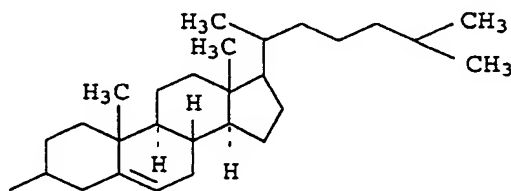
25



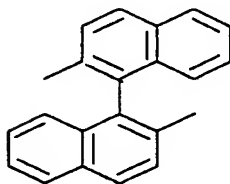
30



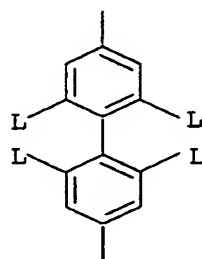
35



40



oder



45

Chirale Verbindungen, enthaltend diese sowie weitere geeignete chirale Reste sind beispielsweise in den Schriften WO 95/16007, DE-A 1 95 20 660, DE-A 1 95 20 704 und der älteren deutschen Patentanmeldung 198 43 724.2 genannt.

5

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge können weitere Zusätze enthalten, welche unter den Komponenten B) bis E) aufgeführt sind.

- 10 Bevorzugte erfindungsgemäße Stoffgemenge enthalten neben Komponente A) und ihren entsprechenden Bevorzugungen noch Komponente B), in welcher mindestens ein Photoinitiator (b1)), mindestens ein Reaktivverdünner (b2)), welcher photopolymerisierbare Gruppen enthält, und gegebenenfalls Verdünnungsmittel (b3)) enthalten
15 sind, sowie gegebenenfalls noch weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten C), D) und E).

- Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Stoffgemenge enthalten neben Komponente A) und ihren entsprechenden Bevorzugungen noch Komponente C) sowie gegebenenfalls noch weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten B), D) und E).

- Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Stoffgemenge enthalten neben Komponente A) und ihren entsprechenden Bevorzugungen noch Komponente B), in welcher mindestens ein Photoinitiator (b1)), mindestens ein Reaktivverdünner (b2)), welcher photopolymerisierbare Gruppen enthält, und gegebenenfalls Verdünnungsmittel (b3)) enthalten sind, und Komponente C) sowie gegebenenfalls noch weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten
25 D) und E).

- Als Photoinitiatoren (b1)) kommen beispielsweise solche unter den Markennamen Lucirin®, Irgacure® und Darocure® kommerziell verfügbaren Substanzen in Frage. Bevorzugt werden die Initiatoren Lucirin® TPO, Irgacure® 184, Irgacure® 369, Irgacure® 907 und Darocure® 1173 verwendet.
35

- Die Photoinitiatoren werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.
40

- Als Reaktivverdünner (b2)) finden nicht nur solche Substanzen, welche im eigentlichen Sinne als Reaktivverdünner zu bezeichnen sind (Gruppe b2.1)) Verwendung, sondern auch solche bereits oben
45 angesprochenen Hilfsverbindungen, welche ein oder mehrere komplementäre reaktive Einheiten, z.B. Hydroxy- oder Aminogruppen, enthalten, über welche eine Reaktion mit den polymerisierbaren Ein-

heiten der flüssigkristallinen Verbindungen erfolgen kann (Gruppe b2.2)).

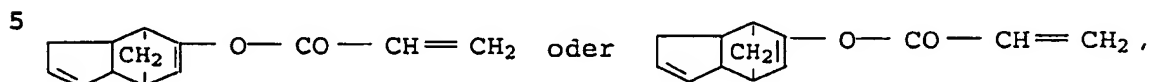
5 Zu den Substanzen der Gruppe b2.1), welche üblicherweise zur Photopolymerisation befähigt sind, zählen beispielsweise mono-, bi- oder polyfunktionelle Verbindungen mit mindestens einer olefinischen Doppelbindungen. Beispiele hierfür sind Vinylester von Carbonsäuren, wie z.B. der Laurin-, Myristin-, Palmitin- oder Stearinsäure, oder von Dicarbonsäuren, wie z.B. der Bernstein-
10 säure und Adipinsäure, Allyl- oder Vinylether oder Methacryl- oder Acrylsäureester monofunktioneller Alkohole, wie z.B. des Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohols, oder Diallyl- oder Divinylether bifunktioneller Alkohole, wie z.B. des Ethylenglycols und des Butan-1,4- diols.

15 Weiter kommen z.B. in Frage Methacryl- oder Acrylsäureester polyfunktioneller Alkohole, insbesondere solcher, welche neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind
20 z.B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, wie z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte
25 Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

30 Als Reaktivverdünner der Gruppe b2.1) kommen weiter in Frage Polyester(meth)acrylat, wobei es sich hierbei um die (Meth)acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

35 Als Polyesterole kommen beispielsweise solche in Betracht, die durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Als Dicarbonsäuren können
40 Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure und deren Isomere und Hydrierungsprodukte, sowie veresterbare oder umesterbare Derivate der genannten Säuren, wie z.B. Anhydride oder Dialkylester eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, 1,2- und
45 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Weiterhin kommen als Reaktivverdünner der Gruppe b2.1) in Frage 1,4-Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Acrylsäureester des Tri-cyclodecenyalkohols der nachstehenden Formel



auch bekannt unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat,
10 sowie die Allylester der Acrylsäure, der Methacrylsäure und der Cyanacrylsäure.

Unter den exemplarisch genannten Reaktivverdünnern der Gruppe b2.1) werden insbesondere und im Hinblick auf die oben angespro-
15 chenen bevorzugten Stoffgemenge solche verwendet, welche photopo- lymerisierbare Gruppen enthalten.

Zur Gruppe b2.2) sind beispielsweise zu zählen zwei- oder mehr- wertige Alkohole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, und
20 deren höher kondensierte Vertreter, z.B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandi- methanol, Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethylole- than, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sor-
25 bit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Weiter zählen zur Gruppe b2.2) beispielsweise auch alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie etwa ethoxylierte oder propoxy-
30 lierte Bisphenole.

Weiterhin kann es sich bei diesen Reaktivverdünnern z.B. um Ep- oxid- oder Urethan(meth)acrylate handeln.

35 Epoxid(meth)acrylate sind z.B. solche wie sie durch dem Fachmann bekannte Umsetzung von epoxidierten Olefinen oder Poly- bzw. Di- glycidylethern, wie Bisphenol-A-diglycidylether, mit (Meth)acryl- säure erhältlich sind.

40 Bei Urethan(meth)acrylaten handelt es sich insbesondere um dem Fachmann ebenfalls bekannte Umsetzungsprodukte von Hydroxy- alkyl(meth)acrylaten mit Poly- bzw. Diisocyanaten.

Solche Epoxid- oder Urethan(meth)acrylate sind als "Mischformen"
45 der unter den Gruppen b2.1) und b2.2) aufgeführten Verbindungen aufzufassen.

Setzt man Reaktivverdünner ein, so müssen deren Menge und Eigenschaften so an die jeweiligen Verhältnisse angepaßt werden, daß einerseits ein zufriedenstellender gewünschter Effekt, z.B. die erwünschte Farbe der erfindungsgemäßen Stoffgemenge, erreicht
5 wird, andererseits das Phasenverhalten des flüssigkristallinen Stoffgemenges jedoch nicht zu stark beeinträchtigt wird. Für die Herstellung niedrigvernetzender (hochvernetzender) flüssigkristalliner Stoffgemenge kann man beispielsweise entsprechende Reaktivverdünner verwenden, welche eine relativ geringe (hohe) An-
10 zahl an reaktiven Einheiten je Molekül besitzen.

Die Reaktivverdünner werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,5 bis 20,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

15 Es sei hier erwähnt, daß natürlich ergänzend (oder alternativ) für die Herstellung niedrigvernetzender (hochvernetzender) flüssigkristalliner Stoffgemenge auch flüssigkristalline Mischungen (Komponente A)) zum Einsatz kommen können, welche einen relativ
20 hohen (niedrigen) Anteil an Verbindungen der Formel Ib mit nicht zur Polymerisation befähigten Resten P enthalten.

In die Gruppe b3) der Verdünnungsmittel fallen beispielsweise

25 C₁-C₄-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol sowie insbesondere die C₅-C₁₂-Alkohole n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Nonanol, n-Decanol, n-Undecanol und n-Dodecanol und deren Isomere,

30 Glykole, wie z.B. 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol,

35 Ether, wie z.B. Methyl-tert-butylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -dimethylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -diethylether, 3-Methoxypropanol, 3-Isopropoxypropanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan,

40 Ketone, wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon),

C₁-C₅-Alkylester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester, Essigsäurebutylester oder Essig-
45 säureamylester,

aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Dekalin, Dimethylnaphthalin, Testbenzin, Shellisol® oder Solvesso®

5

Mineralöle, wie z.B. Benzin, Kerosin, Dieselöl oder Heizöl,

aber auch natürliche Öle, wie z.B. Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Leinöl oder Sonnenblumenöl.

10

Selbstverständlich kommen auch Mischungen dieser Verdünnungsmittel für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Stoffgemengen in Betracht.

- 15 Sofern zumindest eine teilweise Mischbarkeit gegeben ist können diese Verdünnungsmittel auch mit Wasser gemischt werden. In Frage kommen hierbei etwa C₁-C₄-Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol oder sec-Butanol, Glykole, z.B. 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-,
20 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol, Ether, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon oder Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon), oder C₁-C₄-Alkylester, wie z.B. Essigsäuremethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylester in Betracht.

25

Solche wasserhaltigen Mischungen besitzen oftmals eine begrenzte Mischbarkeit mit unpolareren Verdünnungsmittel, wie z.B. den bereits genannten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Mineralölen aber auch natürlichen Ölen, wodurch sich dann

- 30 auch ternäre (oder quasiternäre) Verdünnungsmittel aus Wasser, mit Wasser zumindest teilweise mischbaren und mit Wasser unmischbaren Verdünnungsmitteln herstellen und verwenden lassen.

- Die Verdünnungsmittel werden üblicherweise in einem Anteil von
35 etwa 0,5 bis 10,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1,0 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

- Die unter Komponente C) aufgeführten Entschäumer und Entlüfter
40 (c1)), Gleit- und Verlaufshilfsmittel (c2)), thermisch härtenden oder strahlenhärtenden Hilfsmittel (c3)), Substratnetz Hilfsmittel (c4)), Netz- und Dispergierhilfsmittel (c5)), Hydrophobierungsmittel (c6)), Haftvermittler (c7)) und Hilfsmittel zur Verbesserung der Kratzfestigkeit (c8)) lassen sich in ihrer Wirkung meist
45 nicht streng voneinander abgrenzen. So wirken Gleit- und Verlaufshilfsmittel oftmals zusätzlich als Entschäumer und/oder Entlüfter und/oder als Hilfsmittel zur Verbesserung der Kratzfestig-

keit. Strahlenhärtende Hilfsmittel können wiederum als Gleit- und Verlaufshilfsmittel und/oder Entlüfter und/oder auch als Substratnetz Hilfsmittel wirken. Im Einzelfall können manche dieser Hilfsmittel auch die Funktion eines Haftvermittlers (c8)) erfüllen.

Entsprechend dem zuvor Gesagten kann daher ein bestimmtes Additiv mehreren der nachfolgend beschriebenen Gruppen c1) bis c8) zugeordnet sein.

10

Unter den Entschäumern der Gruppe c1) finden sich siliciumfreie und siliciumhaltige Polymere. Bei den siliciumhaltigen Polymeren handelt es sich beispielsweise um unmodifizierte oder modifizierte Polydialkylsiloxane oder um verzweigte Copolymere, Kamm- oder Blockcopolymere aus Polydialkylsiloxan- und Polyethereinheiten, wobei letztere aus Ethylen- oder Propylenoxid zugänglich sind.

Zu den Entlüftern der Gruppe c1) gehören beispielsweise organische Polymere, wie etwa Polyether und Polyacrylate, Dialkyl-, insbesondere Dimethylpolysiloxane, organisch modifizierte Polysiloxane, wie etwa arylalkylmodifizierte Polysiloxane oder auch Fluorsilicone.

Die Wirkung von Entschäumern beruht im wesentlichen darauf, Schaumbildung zu verhindern oder bereits gebildeten Schaum zu zerstören. Entlüfter wirken im wesentlichen in der Weise, daß sie die Koaleszenz feinverteilter Gas- bzw. Luftblasen zu größeren Blasen im zu entlüftenden Medium, beispielsweise den erfindungsgemäßen Stoffgemengen, fördern und damit das Entweichen des Gases (der Luft) beschleunigen. Da oftmals Entschäumer auch als Entlüfter eingesetzt werden können und umgekehrt, wurden diese Additive gemeinsam unter Gruppe c1) subsummiert.

Solche Hilfsmittel sind beispielsweise kommerziell von der Firma Tego als TEGO® Foamex 800, TEGO® Foamex 805, TEGO® Foamex 810, TEGO® Foamex 815, TEGO® Foamex 825, TEGO® Foamex 835, TEGO® Foamex 840, TEGO® Foamex 842, TEGO® Foamex 1435, TEGO® Foamex 1488, TEGO® Foamex 1495, TEGO® Foamex 3062, TEGO® Foamex 7447, TEGO® Foamex 8020, Tego® Foamex N, TEGO® Foamex K 3, TEGO® Antifoam 2-18, TEGO® Antifoam 2-18, TEGO® Antifoam 2-57, TEGO® Antifoam 2-80, TEGO® Antifoam 2-82, TEGO® Antifoam 2-89, TEGO® Antifoam 2-92, TEGO® Antifoam 14, TEGO® Antifoam 28, TEGO® Antifoam 81, TEGO® Antifoam D 90, TEGO® Antifoam 93, TEGO® Antifoam 200, TEGO® Antifoam 201, TEGO® Antifoam 202, TEGO® Antifoam 793, TEGO® Antifoam 1488, TEGO® Antifoam 3062, TEGOPREN® 5803, TEGOPREN® 5852, TEGOPREN® 5863, TEGOPREN® 7008, TEGO® Antifoam 1-60, TEGO®

Antifoam 1-62, TEGO® Antifoam 1-85, TEGO® Antifoam 2-67, TEGO® Antifoam WM 20, TEGO® Antifoam 50, TEGO® Antifoam 105, TEGO® Antifoam 730, TEGO® Antifoam MR 1015, TEGO® Antifoam MR 1016, TEGO® Antifoam 1435, TEGO® Antifoam N, TEGO® Antifoam KS 6, TEGO® Antifoam KS 10, TEGO® Antifoam KS 53, TEGO® Antifoam KS 95, TEGO® Antifoam KS 100, TEGO® Antifoam KE 600, TEGO® Antifoam KS 911, TEGO® Antifoam MR 1000, TEGO® Antifoam KS 1100, Tego® Airex 900, Tego® Airex 910, Tego® Airex 931, Tego® Airex 935, Tego® Airex 960, Tego® Airex 970, Tego® Airex 980 und Tego® Airex 985 und von der Firma BYK als BYK®-011, BYK®-019, BYK®-020, BYK®-021, BYK®-022, BYK®-023, BYK®-024, BYK®-025, BYK®-027, BYK®-031, BYK®-032, BYK®-033, BYK®-034, BYK®-035, BYK®-036, BYK®-037, BYK®-045, BYK®-051, BYK®-052, BYK®-053, BYK®-055, BYK®-057, BYK®-065, BYK®-066, BYK®-070, BYK®-080, BYK®-088, BYK®-141 und BYK®-A 530 erhältlich.

Die Hilfsmittel der Gruppe c1) werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,05 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

In die Gruppe c2) der Gleit- und Verlaufshilfsmittel gehören typischerweise siliciumfreie aber auch siliciumhaltige Polymere, wie z.B. Polyacrylate oder modifizierte, niedermolekulare Polydialkylsiloxane. Die Modifizierung besteht darin, daß ein Teil der Alkylgruppen durch verschiedenste organische Reste ersetzt ist. Bei diesen organischen Resten handelt es sich beispielsweise um Polyether, Polyester oder auch langkettige Alkylreste, wobei erstere am häufigsten Verwendung finden.

Die Polyetherreste der entsprechend modifizierten Polysiloxane werden dabei üblicherweise über Ethylen- und/oder Propylenoxid-einheiten aufgebaut. Je höher der Anteil an diesen Alkylenoxid-einheiten im modifizierten Polysiloxan ist, desto hydrophiler ist in der Regel das resultierende Produkt.

Solche Hilfsmittel sind beispielsweise kommerziell von der Firma Tego als TEGO® Glide 100, TEGO® Glide ZG 400, TEGO® Glide 406, TEGO® Glide 410, TEGO® Glide 411, TEGO® Glide 415, TEGO® Glide 420, TEGO® Glide 435, TEGO® Glide 440, TEGO® Glide 450, TEGO® Glide A 115, TEGO® Glide B 1484 (auch als Entschäumer und Entlüfter einsetzbar), TEGO® Flow ATF, TEGO® Flow 300, TEGO® Flow 460, TEGO® Flow 425 und TEGO® Flow ZFS 460. Als strahlenhärtbare Gleit- und Verlaufshilfsmittel, welche darüber hinaus auch der Verbesserung der Kratzfestigkeit dienen, lassen sich die ebenfalls von der Firma Tego erhältlichen Produkte TEGO® Rad 2100,

TEGO® Rad 2200, TEGO® Rad 2500, TEGO® Rad 2600 und TEGO® Rad 2700 einsetzen.

Von der Firma BYK sind solche Hilfsmittel beispielsweise als
5 BYK®-300 BYK®-306, BYK®-307, BYK®-310, BYK®-320, BYK®-333, BYK®-341, Byk® 354 und Byk® 361 erhältlich.

Die Hilfsmittel der Gruppe c2) werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,05 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,5 bis
10 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

In die Gruppe c3) gehören als strahlenhärtende Hilfsmittel vor allem Polysiloxane mit endständigen Doppelbindungen, welche z.B.
15 Bestandteil einer Acrylatgruppe sind. Solche Hilfsmittel können durch aktinische oder z.B. Elektronenstrahlung zur Vernetzung gebracht werden. Diese Hilfsmittel vereinen in der Regel mehrere Eigenschaften auf sich. Sie können im unvernetzten Zustand als Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufshilfsmittel und/oder
20 Substratnetz Hilfsmittel wirken, im vernetzten Zustand erhöhen sie vor allem die Kratzfestigkeit z.B. von Beschichtungen oder Filmen, welche mit den erfindungsgemäßen Stoffgemengen hergestellt werden können. Die Verbesserung des Glanzverhaltens, z.B. eben solcher Beschichtungen oder Filme ist dabei im Wesentlichen als
25 Folge der Wirkung dieser Hilfsmittel als Entschäumer, Entlüfter und/oder Gleit- und Verlaufshilfsmittel (im unvernetzten Zustand) zu sehen.

Als strahlenhärtende Hilfsmittel lassen sich beispielsweise die
30 von der Firma Tego erhältlichen Produkte TEGO® Rad 2100, TEGO® Rad 2200, TEGO® Rad 2500, TEGO® Rad 2600 und TEGO® Rad 2700 und das von der Firma BYK erhältliche Produkt BYK®-371 einsetzen.

Thermisch härtende Hilfsmittel der Gruppe c3) enthalten beispielsweise
35 spielsweise primäre OH-Gruppen, welche mit Isocyanatgruppen z.B. des Bindemittels reagieren können.

Als thermisch härtende Hilfsmittel lassen sich beispielsweise die von der Firma BYK erhältlichen Produkt BYK®-370, BYK®-373 und
40 BYK®-375 einsetzen.

Die Hilfsmittel der Gruppe c3) werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen
45 Stoffgemenges eingesetzt.

Die Hilfsmittel der Gruppe c4) der Substratnetz Hilfsmittel dienen vor allem der Erhöhung der Benetzbarkeit des Substrats, welches etwa durch Druckfarben oder Beschichtungsmittel, z.B. erfindungsgemäße Stoffgemenge, bedruckt oder beschichtet werden soll. Die
5 damit in der Regel einhergehende Verbesserung des Gleit- und Verlaufsverhaltens solcher Druckfarben oder Beschichtungsmittel wirkt sich auf das Erscheinungsbild des fertigen (z.B. vernetzten) Drucks bzw. der fertigen (z.B. vernetzten) Schicht aus.

10 Verschiedenste solcher Hilfsmittel sind kommerziell beispielsweise von der Firma Tego als TEGO® Wet KL 245, TEGO® Wet 250, TEGO® Wet 260 und TEGO® Wet ZFS 453 und von der Firma BYK als BYK®-306, BYK®-307, BYK®-310, BYK®-333, BYK®-344, BYK®-345, BYK®-346 und Byk®-348 erhältlich.

15

Die Hilfsmittel der Gruppe c4) werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,05 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

20

Die Hilfsmittel der Gruppe c5) der Netz- und Dispergierhilfsmittel dienen vor allem der Verhinderung des Aus- und Aufschwimmens sowie des Absetzens von Pigmenten und kommen daher, sofern nötig, vor allem bei pigmentierten erfindungsgemäßen Stoffgemengen in

25 Frage.

Diese Hilfsmittel stabilisieren Pigmentdispersionen im wesentlichen durch elektrostatische Abstoßung und/oder sterische Hinderung der additivierten Pigmentteilchen, wobei in letzterem Fall
30 die Wechselwirkung des Hilfsmittels mit dem umgebenden Medium (z.B. Bindemittel) eine größere Rolle spielt.

Da die Verwendung solcher Netz- und Dispergierhilfsmittel, z.B. auf dem technischen Gebiet der Druckfarben und Anstrichmittel,
35 gängige Praxis ist, bereitet im gegebenen Fall die Auswahl solch eines geeigneten Hilfsmittels dem Fachmann in der Regel keine Schwierigkeiten.

Solche Netz- und Dispergierhilfsmittel werden kommerziell beispielsweise von der Firma Tego als TEGO® Dispers 610, TEGO® Dispers 610 S, TEGO® Dispers 630, TEGO® Dispers 700, TEGO® Dispers 705, TEGO® Dispers 710, TEGO® Dispers 720 W, TEGO® Dispers 725 W, TEGO® Dispers 730 W, TEGO® Dispers 735 W und TEGO® Dispers 740 W sowie von der Firma BYK als Disperbyk®, Disperbyk®-107,
40 Disperbyk®-108, Disperbyk®-110, Disperbyk®-111, Disperbyk®-115, Disperbyk®-130, Disperbyk®-160, Disperbyk®-161, Disperbyk®-162, Disperbyk®-163, Disperbyk®-164, Disperbyk®-165, Disperbyk®-166,

Disperbyk®-167, Disperbyk®-170, Disperbyk®-174, Disperbyk®-180, Disperbyk®-181, Disperbyk®-182, Disperbyk®-183, Disperbyk®-184, Disperbyk®-185, Disperbyk®-190, Anti-Terra®-U, Anti-Terra®-U 80, Anti-Terra®-P, Anti-Terra®-203, Anti-Terra®-204, Anti-Terra®-
5 206, BYK®-151, BYK®-154, BYK®-155, BYK®-P 104 S, BYK®-P 105, Lactimon®, Lactimon®-WS und Bykumen® angeboten.

Die Dosierung der Hilfsmittel der Gruppe c5) hängt hauptsächlich von der zu belegenden Oberfläche der Pigmente und vom mittleren
10 Molgewicht des Hilfsmittels ab.

Für anorganische Pigmente und niedermolekulare Hilfsmittel rechnet man üblicherweise mit einem Anteil an letzterem von etwa 0,5 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht aus Pigment und
15 Hilfsmittel. Im Falle hochmolekularer Hilfsmittel erhöht sich der Anteil auf etwa 1,0 bis 30 Gew.-%.

Bei organischen Pigmente und niedermolekularen Hilfsmittel liegt der Anteil an letzterem bei etwa 1,0 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf
20 das Gesamtgewicht aus Pigment und Hilfsmittel. Im Falle hochmolekularer Hilfsmittel kann dieser Anteil zwischen etwa 10,0 bis 90 Gew.-% liegen.

In jedem Fall empfehlen sich daher Vorversuch, welche jedoch vom
25 Fachmann in einfacher Weise bewerkstelligt werden können.

Die Hydrophobierungsmittel der Gruppe c6) können im Hinblick darauf verwendet werden, daß beispielsweise mit erfindungsgemäßen Stoffgemengen erzeugte Drucke oder Beschichtungen wasserabweisende Eigenschaften erhalten. Hierdurch ist ein Quellen durch Wasseraufnahme und damit eine Veränderung z.B. der optischen Eigenschaften solcher Drucke oder Beschichtungen nicht mehr möglich oder zumindest stark unterdrückt. Darüber hinaus kann man bei Verwendung der Stoffgemenge z.B. als Druckfarbe im Offsetdruck
35 deren Wasseraufnahme verhindern oder zumindest stark eindämmen.

Kommerziell erhältlich sind solche Hydrophobierungsmittel beispielsweise von der Firma Tego als Tego® Phobe WF, Tego® Phobe 1000, Tego® Phobe 1000 S, Tego® Phobe 1010, Tego® Phobe 1030,
40 Tego® Phobe 1010, Tego® Phobe 1010, Tego® Phobe 1030, Tego® Phobe 1040, Tego® Phobe 1050, Tego® Phobe 1200, Tego® Phobe 1300, Tego® Phobe 1310 und Tego® Phobe 1400.

Die Hilfsmittel der Gruppe c6) werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

Haftvermittler der Gruppe c7) dienen der Verbesserung der Haftung zweier in Kontakt stehender Grenzflächen. Hieraus wird direkt ersichtlich, daß im wesentlichen nur der Anteil des Haftvermittlers wirksam ist, welcher sich in der einen, der anderen oder in beiden Grenzflächen befindet. Will man auf ein festes Substrat beispielsweise flüssige oder pastöse Druckfarben, Beschichtungs- oder Anstrichmittel aufbringen, so bedeutet dies in der Regel, daß man entweder letzteren die Haftvermittler direkt zusetzen oder das Substrat einer Vorbehandlung mit den Haftvermittlern unterziehen muß (auch als Primerung bezeichnet), d.h. daß man diesem Substrat geänderte chemische und/oder physikalisch Oberflächeneigenschaften verleiht.

Sofern das Substrat vorher mit einer Untergrundfarbe grundiert worden ist, bedeutet dies, daß die in Kontakt stehenden Grenzflächen nun jene der Untergrundfarbe einerseits und der Druckfarbe bzw. des Beschichtungs- oder Anstrichmittels andererseits sind. Somit spielen in diesem Fall nicht nur die Haftungseigenschaften zwischen Substrat und Untergrundfarbe sondern auch zwischen Untergrundfarbe und Druckfarbe bzw. Beschichtungs- oder Anstrichmittel eine Rolle für die Haftung des gesamten Verbundes auf dem Substrat.

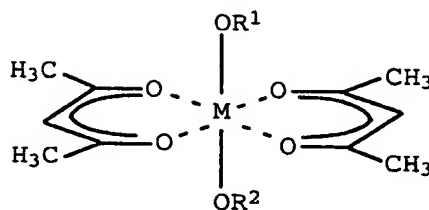
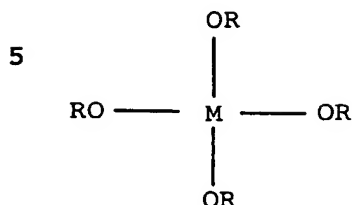
Als Haftvermittler im weiteren Sinne können auch die bereits unter Gruppe c4) aufgeführten Substratnetz Hilfsmittel angesprochen werden, jedoch besitzen diese in der Regel nicht dasselbe Vermögen zur Haftungsvermittlung.

Im Hinblick auf die unterschiedlichste physikalische und chemische Beschaffenheit von Substraten und von beispielsweise für ihre Bedruckung oder Beschichtung vorgesehenen Druckfarben, Beschichtungs- und Anstrichmitteln ist die Vielzahl von Haftvermittlersystemen nicht verwunderlich.

Haftvermittler auf Basis von Silanen sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyldiethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyldimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrimethoxysilan oder Vinyltrimethoxysilan. Diese und weitere Silane sind z.B. unter dem Markennamen DYNASILAN® von der Firma Hüls erhältlich.

Haftvermittler auf Basis von Titanaten/Zirkonaten und Titan-/Zirkoniumbisacetylacetonaten entsprechen beispielsweise den folgen-

den Formeln



10

worin M für Titan oder Zirkonium steht und R, R¹ und R² C₁-C₄-Alkyl, wie z.B. i-Propyl oder n-Butyl bedeuten. Beispiele für solche Verbindungen sind etwa Tetra-i-propyltitanat, Tetra-n-butyltitanat, Titan-bis(acetylacetonat)-diisopropanolat, Titan-

15 bis(acetylacetonat)-dibutanolat, Titan-bis(acetylacetonat)-monobutanolat-monoisopropanolat oder Titan-bis(acetylacetonat)-monoethanolat-monoisopropanolat.

Weitere als Haftvermittler verwendbare Titan- und Zirkoniumverbindungen sind n-Butylpolytitanat, Isopropyltriisostearoyltitanat, Isopropyl-tris(N-ethylaminoethylamino)titanat und Zirkoniumbis(diethylcitrat)-diisopropanolat

20 Solche und weitere Titan- und Zirkoniumverbindungen sind z.B. unter den Markennamen TYZOR® (Firma DuPont), Ken-React® (Firma Kenrich Petrochemicals Inc.) und Tilcom® (Firma Tioxide Chemicals) erhältlich.

Als Haftvermittler können auch Zirkoniumaluminate dienen, wie sie 30 z.B. unter dem Markennamen Manchem® (Firma Rhône Poulenc) erhältlich sind.

Weiter kommen beispielsweise als haftvermittelnde Additive in Druckfarben oder Anstrichmitteln in Frage chlorierte Polyolefine 35 (z.B. von den Firmen Eastman Chemical und Toyo Kasei erhältlich), Polyester (z.B. von den Firmen Hüls AG, BASF Aktiengesellschaft, Gebr. Borchers AG, Pluess-Staufer AG, Hoechst AG und Worlee erhältlich), Verbindungen auf Basis von Saccharose, beispielsweise Sucrosebenzoat oder Sucroseacetoisobutyrate (letzteres z.B. von 40 der Firma Eastman Chemical erhältlich), Phosphorsäureester (z.B. von den Firmen The Lubrizol Company und Hoechst AG erhältlich) und Polyethylenimine (z.B. von der Firma BASF Aktiengesellschaft erhältlich) und beispielsweise als haftvermittelnde Additive in Druckfarben für den Flexo-, Folien- und Verpackungsdruck Kolophoniumester (z.B. von der Firma Robert Kraemer GmbH erhältlich).

Üblicherweise wird man beispielsweise das zu bedruckende oder zu beschichtende Substrat entsprechend vorbehandeln, d.h. solche Additive als Primer zu verwenden.

- 5 Von den Herstellern solcher Additive sind hierfür entsprechende technische Informationen in der Regel in Erfahrung zu bringen oder der Fachmann kann durch entsprechende Vorversuche diese Informationen in einfacher Weise erhalten.
- 10 Sollen diese Additive jedoch als Hilfsmittel der Gruppe c7) den erfindungsgemäßen Stoffgemengen zugegeben werden, so entspricht deren Anteil üblicherweise etwa 0,05 bis 5,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges. Diese Konzentrationsangaben dienen hierbei lediglich als Anhaltspunkt,
- 15 da Menge und Identität des Additivs im Einzelfall durch die Natur des Substrats und des Bedruckungs-/Beschichtungsmittels bestimmt sind. Üblicherweise sind von den Herstellern solcher Additive für diesen Fall entsprechende technische Informationen verfügbar oder lassen sich vom Fachmann durch entsprechende Vorversuche in einfacher Weise ermitteln.
- 20

In die Gruppe c8) der Hilfsmittel zur Verbesserung der Kratzfestigkeit gehören beispielsweise die von der Firma Tego erhältlichen und bereits oben genannten Produkte TEGO® Rad 2100, TEGO®
25 Rad 2200, TEGO® Rad 2500, TEGO® Rad 2600 und TEGO® Rad 2700.

Für diese Hilfsmittel kommen ebenfalls die in Gruppe c3) genannten Mengenangaben in Betracht, d.h. diese Additive werden üblicherweise in einem Anteil von etwa 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des flüssigkristallinen Stoffgemenges eingesetzt.

30

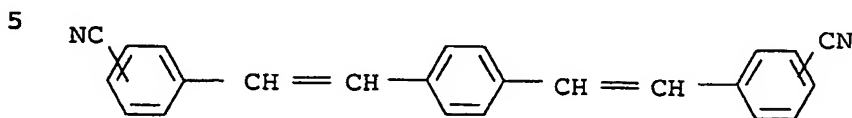
In die Gruppe d1) der Farbstoffe gehören beispielsweise Farbstoffe aus der Klasse der Monoazofarbstoffe, Isoindolinderivate, Derivate der Naphthalin- oder Perylentetracarbonsäure, Thioindogoderivate, Azomethinderivate, Chinacridone, Dioxazine, Pyrazolochinazolone und basische Farbstoffe wie Triarylmethanfarbstoffe und deren Salze.

35

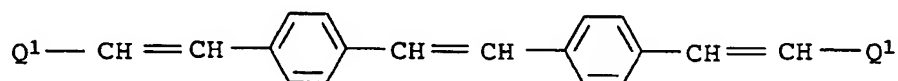
40 Den erfindungsgemäßen Stoffgemengen können insbesondere auch photochrome, thermochrome oder lumineszierende Farbstoffe sowie Farbstoffe, welche eine Kombination dieser Eigenschaften aufweisen, zugegeben werden. Unter fluoreszierenden Farbstoffen sind neben den typischen Fluoreszenzfarbstoffen auch optische Aufheller zu verstehen.

45

Letztere gehören z.B. der Klasse der Bisstyrylbenzole, insbesondere der Cyanostyrylverbindungen, an und entsprechen der Formel

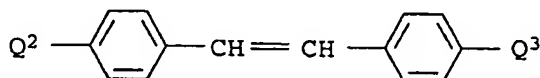


Weitere geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Stilbene
10 besitzen z.B. die Formeln



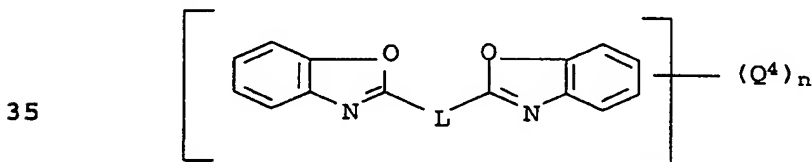
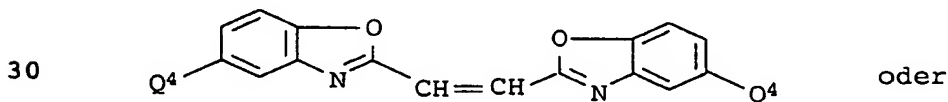
15

und



20 worin Q^1 jeweils C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder Cyano, Q^2 Benzoxazol-2-yl, das ein- oder zweifach durch C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl substituiert sein kann, Q^3 C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl oder 3-(C_1 - C_4 -Alkyl)-1,2,4-oxadiazol-3-yl.

25 Weitere geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Benzoxazole gehorchen z.B. den Formeln



worin Q^4 jeweils C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, L einen Rest der Formel

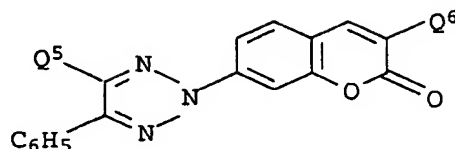
40



45 und n einen ganzzahligen Wert von 0 bis 2 bedeuten.

Geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Cumarine besitzen z.B. die Formel

5



10 in der

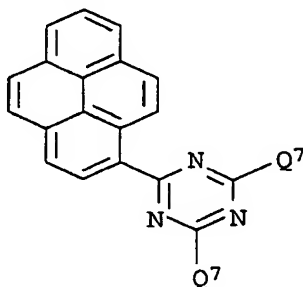
Q⁵ C₁-C₄-Alkyl und

Q⁶ Phenyl oder 3-Halogenpyrazol-1-yl, insbesondere 3-Chlorpyrazol-1-yl, bedeuten.

15

weitere geeignete optische Aufheller aus der Klasse der Pyrene entsprechen z.B. der Formel

20



25

in der

30 Q⁷ jeweils C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, bedeutet.

Die obengenannten Aufheller können sowohl alleine als auch in Mischung miteinander angewendet werden.

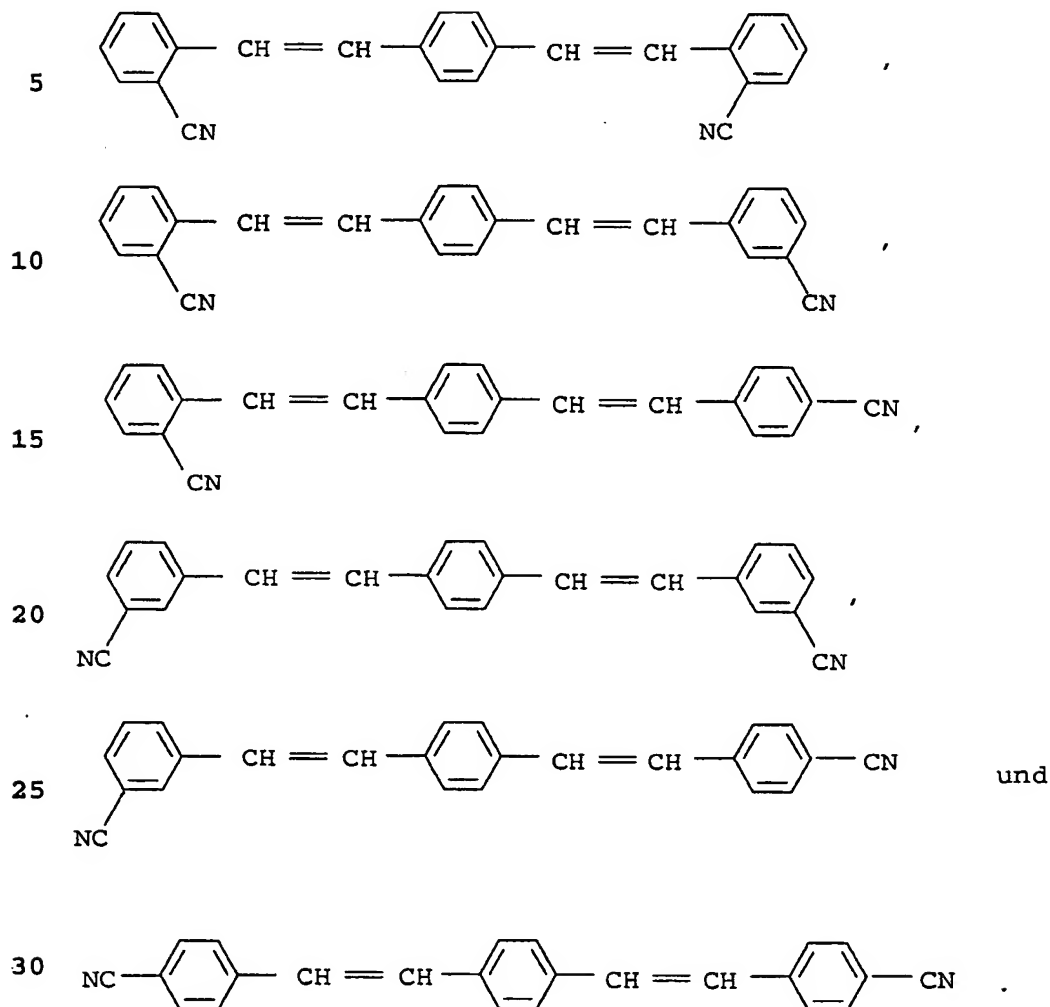
35 Bei den obengenannten optischen Aufhellern handelt es sich in der Regel um an sich bekannte und handelsübliche Produkte. Sie sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A18, Seiten 156 bis 161, beschrieben oder können nach den dort genannten Methoden erhalten werden.

40

Insbesondere verwendet man, sofern dies gewünscht ist, einen oder mehrere optische Aufheller aus der Klasse der Bisstyrylbenzole, insbesondere der Cyanostyrylbenzole.

45 Letztere können als Einzelverbindungen, aber auch als Mischung der isomeren Verbindungen zur Anwendung gelangen.

Die Isomeren entsprechen dabei den Formeln



Optische Aufheller werden beispielsweise kommerziell als Ultra-
 35 phor® SF 004, Ultraphor® SF MO, Ultraphor® SF MP und Ultraphor®
 SF PO von der Firma BASF vertrieben.

Geeignete Fluoreszenzfarbstoffe sind beispielsweise Perylenderi-
 vate, die in den Offenlegungsschriften DE 32 35 526, DE 34 00
 40 991, DE 34 34 059 und DE 35 45 004, der europäischen Patentanmel-
 dung 0 033 079 und der europäischen Patentschrift 0 055 363 be-
 schrieben sind.

Fluoreszenzfarbstoffe werden z.B. als Lumogen® Yellow 083, Lumo-
 45 gen® Orange 240, Lumogen® Red 300, Lumogen® Violet 570 und Ther-
 moplast® F Yellow 084 von der Firma BASF vertrieben.

In die Gruppe d2) der Pigmente gehören sowohl anorganische als auch organische Pigmente. Einen Überblick über anorganische Buntpigmente, welche in den erfindungsgemäßen Stoffgemengen zur Verwendung kommen können, gibt das Buch von H. Endriß "Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente" (Herausgeber U. Zorll, Curt-R.-Vincenz-Verlag Hannover (1997)). Darüber hinaus kommen als weitere Pigmente, welche im zuvor genannten Buch nicht aufgeführt sind, auch Pigment Black 6 und Pigment Black 7 (Ruß), Pigment Black 11 (Eisenoxidschwarz, Fe_3O_4), Pigment White 4 (Zinkoxid, ZnO), Pigment White 5 (Lithopone, ZnS/BaSO_4), Pigment White 6 (Titanoxid, TiO_2) und Pigment White 7 (Zinksulfid, ZnS) in Frage.

Einen Überblick über organische Pigmente, welche man den erfindungsgemäßen Stoffgemengen zugeben kann, liefert das Buch von W. Herbst und K. Hunger "Industrielle organische Pigmente - Herstellung, Eigenschaften, Anwendung" (VCH-Verlag Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, zweite Auflage (1995)).

Den erfindungsgemäßen Stoffgemengen können auch magnetische, elektrisch leitende, photochrome, thermochrome oder lumineszierende Pigmente sowie Pigmente, welche eine Kombination dieser Eigenschaften aufweisen, zugegeben werden.

Als Pigmente mit lumineszierenden Eigenschaften kommen neben einigen organischen, wie z.B. Lumogen® Yellow 0790 (Fa. BASF Aktiengesellschaft), auch anorganische, dotierte oder undotierte Verbindungen in Frage, welche im wesentlichen auf Erdalkalimetall-oxiden, Erdalkalimetall/Übergangsmetall-, Erdalkalimetall/Aluminium-, Erdalkalimetall/Silicium- oder Erdalkalimetall/Phosphoroxiden, Erdalkalimetallhalogeniden, Zn/Siliciumoxiden, Zn/Erdalkalimetallhalogeniden, Seltenerdmetalloxiden, Seltenerdmetall/Übergangsmetall-, Seltenerdmetall/Aluminium-, Seltenerdmetall/Silicium- oder Seltenerdmetall/Phosphoroxiden, Seltenerdmetalloxidsulfiden oder -oxidhalogeniden, Zinkoxid, -sulfid oder -selenid, Cadmiumoxid, -sulfid oder -selenid oder Zink/Cadmiumoxid, -sulfid oder -selenid basieren, wobei die cadmiumhaltigen Verbindungen wegen ihrer toxikologischen und ökologischen Relevanz an Bedeutung verlieren.

Als Dotierstoffe finden in diesen Verbindungen üblicherweise Aluminium, Zinn, Antimon, Seltenerdmetalle, wie Cer, Europium oder Terbium, Übergangsmetalle, wie Mangan, Kupfer, Silber oder Zink oder auch Kombinationen dieser Elemente Verwendung.

Exemplarisch sind nachfolgend lumineszierende Pigmente angegeben, wobei die Schreibweise "Verbindung:Element(e)" dem einschlägigen Fachmann zu verstehen gibt, daß die genannte Verbindung mit dem

(den) entsprechenden Element(en) dotiert ist. Darüber hinaus bedeutet beispielsweise die Schreibweise "(P,V)", daß entsprechende Gitterplätze in der Festkörperstruktur des Pigments statistisch durch Phosphor und Vanadium besetzt sind.

5

Beispiele solcher, zu Lumineszenz befähigter Verbindungen sind MgWO_4 , CaWO_4 , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, $\text{BaMg}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce,Tb}$, $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F,Cl}):\text{Sb,Mn}$, $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, $\text{SrMg}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}$, $\text{BaFCl}:\text{Eu}$, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$, $(\text{Zn,Mg})\text{F}_2:\text{Mn}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, $\text{Y(P,V)O}_4:\text{Eu}$,
 10 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce,Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, $\text{LaOBr}:\text{Tb}$, $\text{ZnO}:\text{Zn}$, $\text{ZnS}:\text{Mn}$, $\text{ZnS}:\text{Ag}$, $\text{ZnS/CdS}:\text{Ag}$, $\text{ZnS}:\text{Cu,Al}$, $\text{ZnSe}:\text{Mn}$, $\text{ZnSe}:\text{Ag}$ und $\text{ZnSe}:\text{Cu}$.

Als Komponente E) der Licht-, Hitze- und/oder Oxidationsstabilisatoren sind beispielsweise zu nennen

alkylierte Monophenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-Tert-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutyl-
 20 phenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, welche eine lineare oder verzweigte Seitenkette besitzen, beispielsweise 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol,
 25 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Mischungen dieser Verbindungen, Alkylthiomethylphenole wie 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol und 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol,
 30

Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat und Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat,

Tocopherole wie α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen dieser Verbindungen, sowie Tocopherolderivate, wie beispielsweise Tocopherylacetat, -succinat, -nicotinat und -polyoxyethylensuccinat ("Tocofersolat"),

hydroxylierte Diphenylthioether wie 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol) und

4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid,

- Alkylidenbisphenole wie 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycolbis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan und 1,1,5,5-Tetrakis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan,
- 25 O-, N- und S-Benzylverbindungen wie 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat,
- 30 Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid und Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat,

aromatische Hydroxybenzylverbindungen wie 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol und 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol,

- Triazinverbindungen wie 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat,
- 45 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-

- isocyanurat und 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat,
- Benzylphosphonate wie Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat,
- 5 Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat und Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat,
- Acylaminophenole wie 4-Hydroxylauroylanilid, 4-Hydroxystearoylanilid und Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbammat,
- 10 Propion- und Essigsäureester beispielsweise von ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan und 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan,
- 15 Propionsäureamide basierend auf Aminderivaten wie beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylen-diamin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylen-diamin und N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin,
- 25 Ascorbinsäure (Vitamin C) und Ascorbinsäurederivate wie beispielsweise Ascorbylpalmitat, -laurat und -stearat sowie Ascorbylsulfat und -phosphat,
- 30 Antioxidantien auf Basis von Aminverbindungen wie N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenylp-phenylendiamin, N,N'-Bis-(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Iso-
- 35 propyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-Tert-octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octylsubstituiertes Diphenylamin, wie beispielsweise p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis[4-methoxyphenyl]amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetra-
- 45

methyl-4,4'-di-aminidiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)-amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tert-octyl substituiertes N-Phenyl-1-naphthylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyl/Tert-octyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Nonyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Dodecyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Isopropyl/Isohexyldiphenylamin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyldiphenylamin, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-butyl/Tert-octylphenothiazin, eine Mischung von mono- und dialkyliertem Tert-octylphenothiazin, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol,

Phosphite und Phosphonite wie Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenyldialkylphosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit, Tri-laurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit, Diisodecylloxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris-(tert-butylphenyl))pentaerythritoldiphosphit, Tri-stearyl-sorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit und Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit,

2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-Tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, eine Mischung von 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-(2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl)ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chloro-

ro-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol und 2-(3'-Tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)-phenylbenzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Produkt der vollständigen Veresterung von 2-[3'-Tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂, mit R = 3'-Tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl],

schwefelhaltige Peroxidfänger bzw. schwefelhaltige Antioxidantien wie z.B. Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure, beispielsweise die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid und Pentaerythritoltetrakis(β-dodecylmercapto)propionat,

2-Hydroxybenzophenone wie beispielsweise die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate,

Ester der unsubstituierten und substituierten Benzoessäure wie beispielsweise 4-Tert-butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat und 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat,

Acrylate wie beispielsweise Ethyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Isooctyl-α-cyano-β,β-diphenylacrylat, Methyl-α-methoxycarbonylcinnamat, Methyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxycinnamat, Butyl-α-cyano-β-methyl-p-methoxy-cinnamat und Methyl-α-methoxycarbonyl-p-methoxycinnamat,

sterisch gehinderte Amine wie beispielsweise Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Kondensationsprodukt N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat,

- ridin-4-yl)hexamethylendiamin und 4-Tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethylen)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyl-
 5 oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)seba-
 10 cat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin, das Kondensationsprodukt aus 2-Chloro-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazin und 1,2-
 15 Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensationsprodukt aus 2-Chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]-decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)pyrro-
 20 lidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)pyrrolidin-2,5-dion, eine Mischung aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin,
 25 das Kondensationsprodukt aus 1,2-Bis(3-aminopropylamino)-ethan und 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazin, 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, N-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-
 30 spiro[4.5]-decan, das Kondensationsprodukt aus 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4.5]decan und Epichlorhydrin, die Kondensationsprodukte aus 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin mit Tetramethylolacetylendiharnstoffen und Poly(methoxypropyl-3-oxy)-[4(2,2,6,6-tetramethyl)piperidiny]-
 35 siloxan,

- Oxamide wie beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Dodecyl-
 40 N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Mischung mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid sowie Mischungen von ortho-, para-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Mischungen von ortho- und para-Ethoxydisubstituierten Oxaniliden und

45

2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine wie beispielsweise 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyl-

- oxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Di-hydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methyl-phenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyl-oxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hy-droxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dime-thyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-pro-poxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyl-oxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dode-cyloxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-tri-azin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin und 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin.
- 20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge und ihrer bevorzugten Ausführungsformen als Druckfarbe beansprucht. Vorzugsweise kommen hierbei Durch-, Flach- und Hochdruckverfahren in Betracht.
- 25 Bei den Durchdruckverfahren sind insbesondere Sieb-, Rahmen-, Film- und Schablonendruck, bei den Flachdruckverfahren insbesondere Offsetdruck und bei den Hochdruckverfahren insbesondere Flexo- und Buchdruck zu nennen.
- 30 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge und ihrer bevorzugten Ausführungsformen zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten.
- 35 Als letztere kommen dabei Gegenstände aus unterschiedlichsten Bereichen wie z.B. dem Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, dem Freizeit-, Sport- und Spielsektor, dem Kosmetikbereich, dem Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, dem Dekorationsmittelbereich, dem Geschenkartikelbereich, dem Bereich der Schreibutensilien, 40 dem Verpackungsmittelsektor, dem Bau- und Haushaltssektor, dem Bereich der Druckerzeugnisse, dem kosmetischen oder auch dem medizinischen Bereich in Frage.
- Beispielhaft seien hier als solche Substrate/Gegenstände genannt
- 45 Kartonagen, Verpackungen, Textil- und Kunststofftragetaschen, Papiere, Etiketten, Kunststofffolien, Fahrzeuge jeglicher Art, wie beispielsweise Kinderfahrzeuge, Fahrräder, Motorräder, Personen-

und Lastfahrzeuge, Personen- und Lastflugzeuge und entsprechende Fahrzeug-/Flugzeug- und Fahrzeug-/Flugzeugzubehöerteile, Geräte der Unterhaltungselektronik und der Datenverarbeitung und insbesondere Gehäuse solcher Geräte, Rollschuhe, Inline-Skater, Skier, 5 (Wind-)Surfbretter, Flugdrachen, medizinische Geräte und Brillengestelle.

Weiter wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge und deren 10 bevorzugten Ausführungsformen in elektrooptischen Bauteilen beansprucht. Hierbei können beispielsweise niedrigvernetzende bzw. niedrigvernetzte erfindungsgemäße Stoffgemenge als flüssigkristalline Matrices z.B. in Flüssigkristallanzeigen und -bildschirmen dienen. Darüber hinaus kommen die erfindungsgemäßen Stoffge- 15 menge auch als Orientierungsschichten in solchen Anzeigen und Bildschirmen in Betracht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird weiter die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge und deren 20 bevorzugten Ausführungsformen zur fälschungssicheren Markierung von Gegenständen beansprucht.

Bei diesen Gegenständen handelt es sich beispielsweise um Banknoten, Aktien und sonstige Wertpapiere, Scheck- oder Kreditkarten, 25 Ausweise aber auch um Verpackungen von hochpreisigen Genußmitteln, Eintrittskarten, Wertcoupons und Luxusgütern oder um solche Luxusgüter selbst. Als Stichwort zu letzterem sei die Verhinderung oder zumindest Erschwerung von Markenpiraterie angesprochen.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird weiter die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge und ihrer bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, welche im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm selektiv Licht reflektieren, beansprucht. Neben der (selektiven) 35 Reflektion im sichtbaren Bereich des Spektrums sei hier auch die Reflektion von infrarotem und ultravioletttem Licht angesprochen. Dies kann beispielsweise zum Schutz der mit solchen Filmen oder Beschichtungen versehenen Substrate gegen Wärme- bzw. UV-Strahlung dienen.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiter Polymerisate oder polymerisierte Filme, welche durch Polymerisation der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge und deren bevorzugten Ausführungsformen erhalten worden sind.

45 Darüber hinaus wird die Verwendung der in dieser Weise erhaltenen polymerisierten Filme als optische Filter, insbesondere polari-

sierende Farbfilter und Notchfilter, d.h. engbandige Interferenzfilter, als Polarisatoren, insbesondere für Flüssigkristallanzeigen und -bildschirme, als Dekorationsmittel, insbesondere für Kaschierzwecke, als fälschungssichere Markierungsmittel, insbesondere für Scheck- und Kreditkarten sowie Ausweise und als Reflexionsmedien für die selektive Reflexion von Strahlung im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm beansprucht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

i) erfindungsgemäße flüssigkristalline Stoffgemenge und deren bevorzugten Ausführungsformen auf die Substrate aufbringt und gegebenenfalls eine Orientierung der flüssigkristallinen Stoffgemenge auf den Substraten herbeiführt,

ii) gegebenenfalls mindestens einen weiteren nicht flüssigkristallinen Druck oder mindestens eine weitere nicht flüssigkristalline Schicht aufbringt

oder daß man die Schritte i) und ii) in umgekehrter Reihenfolge durchführt,

iii) gegebenenfalls mindestens eine Absorptions- und/oder eine Schutz- und/oder eine gegebenenfalls thermisch aktivierbare Klebeschicht aufbringt und

iv) die in den Schritten i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) hergestellten Drucke und/oder Schichten aushärtet, wobei die Aushärtung entweder direkt nach Aufbringung jedes einzelnen Drucks oder jeder einzelnen Schicht der Schritte i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) oder gleichzeitig erfolgen kann.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein zu vorher genanntem analoges Verfahren zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, welche im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm zumindest teilweise durchlässig sind.

Solche verfahrensgemäß hergestellten bedruckten oder beschichteten Substrate seien zur Vereinfachung im Folgenden als Verbunde bezeichnet. Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht allein so zu verstehen, daß in allen Verfahrensschritten i) und gegebenenfalls ii) nur Drucke oder nur Schichten appliziert werden sondern daß Drucke und Schichten auch abwechselnd oder in beliebiger Abfolge und Anzahl auf die Substrate aufgebracht werden können.

Das erstgenannte Verfahren bezieht sich vor allem auf die Herstellung von Verbunden, deren Eigenschaften in Aufsicht, das letztgenannte Verfahren auf die Herstellung von Verbunden, deren Eigenschaften in Aufsicht oder in Durchsicht, d.h. die entsprechenden Substrate sind im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm zumindest teilweise durchlässig, zur Geltung kommen sollen.

Wie bereits weiter oben angesprochen, kann man entweder zuerst entsprechende flüssigkristalline Stoffgemenge auf die Substrate und gegebenenfalls im Anschluß daran mindestens einen weiteren nicht flüssigkristallinen Druck oder mindestens eine weitere nicht flüssigkristalline Schicht aufbringen oder man bringt letztere zuerst auf das Substrat und beschichtet oder bedruckt dann mit dem(den) flüssigkristallinen Stoffgemenge(n).

Soll beispielsweise der erfindungsgemäß hergestellte Verbund als Kaschierfolie Verwendung finden, so bildet im kaschierten Produkt das (zumindest teilweise lichtdurchlässige) Substrat des Verbundes selbst die äußerste Schicht, die Aufbringung einer Schutzschicht (Verfahrensschritt iii)) ist nicht zwingend erforderlich.

Der Verbund kann jedoch auch in der Art gestaltet sein, daß beispielsweise zwischen dem im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm zumindest teilweise durchlässigen Substrat und dem flüssigkristallinen Stoffgemenge eine Releaseschicht aufgebracht ist, welche, nach Applikation des Verbunds mit der dem Substrat abgewandten Seite auf ein weiteres Substrat, ein Ablösen des (nun äußeren) ersten Substrats ermöglicht. Dies läßt sich z.B. im Rahmen eines Heißprägeprozesses bewerkstelligen.

Durch geeignete Einstellung der Haftungseigenschaften des flüssigkristallinen Stoffgemenges auf dem (ersten) Substrat kann gegebenenfalls auf die Aufbringung einer Releaseschicht verzichtet werden. Das (erste) Substrat kann in diesem Fall nach Applikation auf das weitere Substrat direkt entfernt werden.

Sofern der Verbund farbige flüssigkristalline Stoffgemenge enthält, kann man -zur Verstärkung oder Variation des Farbtons- eine Absorptionsschicht aufbringen. Wird dieser Verbund z.B. als Kaschiermittel für dunkel gefärbte Gegenstände verwendet, so kann nicht nur auf die Aufbringung einer Schutzschicht sondern auch einer entsprechenden Absorptionsschicht (Verfahrensschritt iii)) verzichtet werden.

Die Aushärtung kann direkt im Anschluß an jede Aufbringung gemäß den Schritten i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) oder -sofern durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. Antrocknen/Trocknen oder

unterschiedliche Mischbarkeiten und/oder Viskositäten der Druckfarben/Beschichtungsmittel eine Durchmischung der Drucke/Schichten verhindert werden kann- auch gleichzeitig, d.h. in einem Aushärtungsschritt (Verfahrensschritt iii)) erfolgen.

5

Die zu bedruckenden oder beschichtenden Substrate können einfarbig oder mehrfarbig vorbeschichtet sein.

Weiter können die Substrate, sofern nötig, durch geeignete Vorbehandlung in ihren Haftungseigenschaften und/oder Benetzungseigenschaften und/oder Orientierungseigenschaften verbessert sein.

Zur Verbesserung der Haftungseigenschaften kommen beispielsweise Haftvermittler in Frage, die exemplarisch bereits unter den Additiven der Gruppe c7) aufgeführt wurden (Primerung der Substrate).

Zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften kommen beispielsweise Substratnetz Hilfsmittel in Frage, mit welchen das Substrat entsprechend vorbehandelt werden kann und die exemplarisch bereits unter den Additiven der Gruppe c4) aufgeführt wurden.

Darüber hinaus kann die Verbesserung der Haftungs- und Benetzungseigenschaften der Substrate auch durch jede Form der physikalisch-chemischen Aktivierung erfolgen. In diesem Zusammenhang sei vor allem auf die Aktivierung von Substratoberflächen durch verschiedenste Gasplasmen hingewiesen.

Eine Verbesserung der Orientierungseigenschaften der Substrate gegenüber den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemengen und ihren bevorzugten Ausführungsformen (für den Fall, daß Verfahrensschritt i) zuerst ausgeführt wird) kann beispielsweise durch mechanische oder chemische Veränderung der Substratoberfläche, z.B. durch Strecken, Schleifen, Anlösen, Anätzen oder auch Plasmabehandlung erfolgen.

35

Solche Vorgehensweisen zur Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Substraten sind dem Fachmann üblicherweise bekannt.

Weiter kann man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Substrate bedrucken oder beschichten, welche magnetisch, elektrisch leitend, photochrom, thermochrom oder lumineszierend sind oder eine Kombination dieser Eigenschaften aufweisen.

Die Substrate können hierbei die genannten Eigenschaften per se besitzen (Masse- oder "Bulk"-Eigenschaften). Diese Eigenschaften können ihnen aber auch durch Zumischen (z.B. Dotieren) von entsprechenden Substanzen (z.B. magnetischen, elektrisch leitenden,

photocnromen, thermochromen oder lumineszierenden Pigmenten oder photochromen, thermochromen oder lumineszierenden Farbstoffen) oder durch Beschichten, Bedrucken oder Bedampfen mittels entsprechender Druckfarben, Beschichtungs- oder Bedampfungsmittel verliehen werden.

Darüber hinaus kommen auch Kombinationen in Frage, so daß beispielsweise eine fluoreszierende Kunststoffolie (z.B. mit Fluoreszenzfarbstoffen oder -pigmenten in Masse eingefärbt) zusätzlich noch mit einer magnetischen oder elektrisch leitfähigen Druckfarbe oder -paste bedruckt oder mit einer Metallschicht bedampft sein kann.

Sofern die Substrate einfarbig oder mehrfarbig vorbeschichtet, durch geeignete Vorbehandlung in ihren Haftungseigenschaften und/oder Benetzungseigenschaften und/oder Orientierungseigenschaften verbessert oder ihnen durch Beschichten, Bedrucken oder Bedampfen magnetische, elektrisch leitende, photochrome, thermochrome und/oder lumineszierende Eigenschaften verliehen worden sind, sollen diese Vorbehandlungen als zum Substrat gehörend und nicht im Sinne eines Verfahrensschritts ii) -sofern dieser vor Verfahrensschritt i) ausgeführt wird- verstanden werden.

Die Aufbringung der Drucke oder Schichten, welche gegebenenfalls in Verfahrensschritt ii) stattfindet, erfolgt mittels Druckfarben oder Beschichtungsmitteln gemäß den einschlägigen Verfahrensweisen. Diese Druckfarben oder Beschichtungsmitteln basieren dabei auf gängigen Binde- und Lösungsmitteln und enthalten üblicherweise noch (effektgebende) Farbstoffe und/oder Pigmente, wie z.B. solche bereits weiter oben angeführte Substanzen der Gruppen d1) und d2).

Entsprechend dem Verfahrensschritt iii) können gegebenenfalls noch Absorptions- und/oder Schutzschichten aufgebracht werden. Dies erfolgt ebenfalls mittels entsprechender Beschichtungsmittel gemäß den einschlägigen Verfahrensweisen. Diese Beschichtungsmittel basieren wiederum auf üblichen Binde- und Lösungsmitteln und enthalten in der Regel absorbierende Farbstoffe und/oder Pigmente und meist noch Additive, welche diesen Absorptions- und/oder Schutzschichten beispielsweise eine erhöhte Kratzfestigkeit verleihen (s. z.B. die bereits oben aufgeführten Additive der Gruppe c8)) oder auch dem licht-, hitze- und/oder oxidationsbedingten Abbau dieser Schichten entgegenwirken (z.B. die ebenfalls bereits oben aufgeführten Additive der Komponente E)).

Besonders vorteilhafte Verbunde, z.B. im Hinblick auf die Bereitstellung fälschungssicherer Markierungen, lassen sich herstellen, indem man in Schritt i) farbige und photochemisch polymerisierbare erfindungsgemäße flüssigkristalline Stoffgemenge auf Substrate (etwa Kunststofffolien aus Polyethylenterephthalat) aufbringt, mittels UV-Licht polymerisiert, in Schritt ii) weitere Drucke oder Schichten appliziert, welche z.B. im IR- oder UV-Bereich absorbierende oder fluoreszierende Farbstoffe oder Pigmente enthalten, und (gegebenenfalls nach Aushärtung dieser Drucke oder Schichten) eine abschließende Absorptionsschicht aufbringt.

Es sei hier nur erwähnt, daß als Beschichtungsverfahren für die flüssigkristallinen Stoffgemenge und sonstige nicht flüssigkristalline Schichten -neben den üblichen Beschichtungsmethoden- natürlich auch Druckverfahren im Vollton, wie Flexo-, Sieb- oder Offsetdruck, Verwendung finden können.

Bei Tageslicht von der Folienseite betrachtet zeigen solche Verbunde lediglich einen vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck. Erst mittels IR- oder UV-Lampe und gegebenenfalls entsprechenden Beobachtungsgeräten (z.B. IR-Kamera) zeigt sich die in den Verbunden verborgene zusätzliche Kennzeichnung.

Weiter sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Substrate, auf welche erfindungsgemäße flüssigkristalline Stoffgemenge und deren bevorzugte Ausführungsformen oder daraus erhaltene Polymerisate oder polymerisierte Filme aufgebracht sind oder welche gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet sind.

Beispiele:

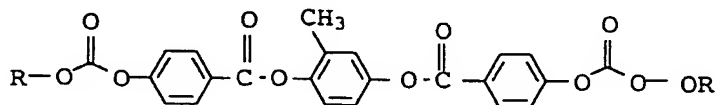
Als Ausgangsstoffe für Komponente A) der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Stoffgemenge wurden flüssigkristalline Mischungen sowie eine chirale Verbindung als Dotierstoff hergestellt.

Mischung 1 (M1):

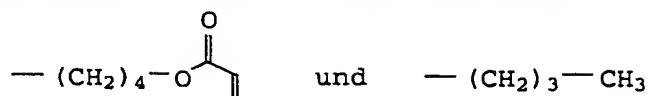
Mischung 1 (M1):

Gemäß Beispiel 48 der Schrift WO 97/00600 wurde durch Umsetzung von 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-methylbenzol mit einer Mischung von 4-Acryloyloxybutyloxylchlorformiat und Butyloxylchlorformiat (Molverhältnis 1:1) eine statistische Mischung der vier möglichen Verbindungen

45



hergestellt, worin R für die Reste

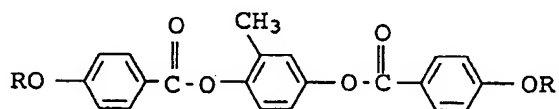


5 in statistischer Verteilung steht.

Mischung 2 (M2):

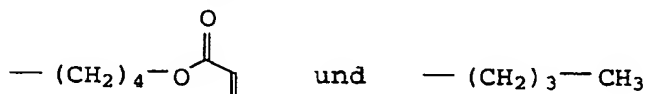
Gemäß Beispiel 28 der Schrift WO 98/47979 wurde durch Umsetzung
10 von 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-methylbenzol mit einer Mischung von 4-Acryloyloxybutylchlorid und Butylchlorid (Molverhältnis 1:1) eine statistische Mischung der vier möglichen Verbindungen

15



hergestellt, worin R ebenfalls für die Reste

20



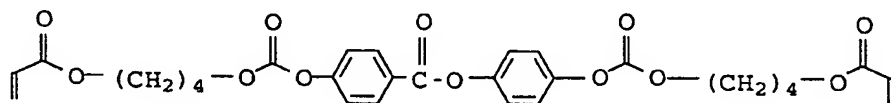
in statistischer Verteilung steht.

Mischung 3 (M3):

25

Aus 62,5 Gew.-% der Mischung M1 und 37,5 Gew.-% der gemäß Beispiel 18 der Schrift WO 97/00600 durch Umsetzung von 4-(4'-Hydroxybenzoyloxy)-phenol mit 4-Acryloyloxybutylchlorformiat hergestellten Verbindung

30



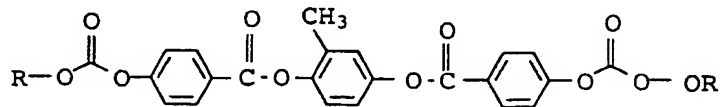
35

wurde eine Mischung zubereitet.

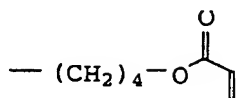
Verbindung 1 (V1):

40 Gemäß Beispiel 6 der Schrift WO 97/00600 wurde durch Umsetzung von 1,4-Bis[4'-hydroxybenzoyloxy]-2-methylbenzol mit 4-Acryloyloxybutylchlorformiat die Verbindungen

45



hergestellt, worin R für den Rest

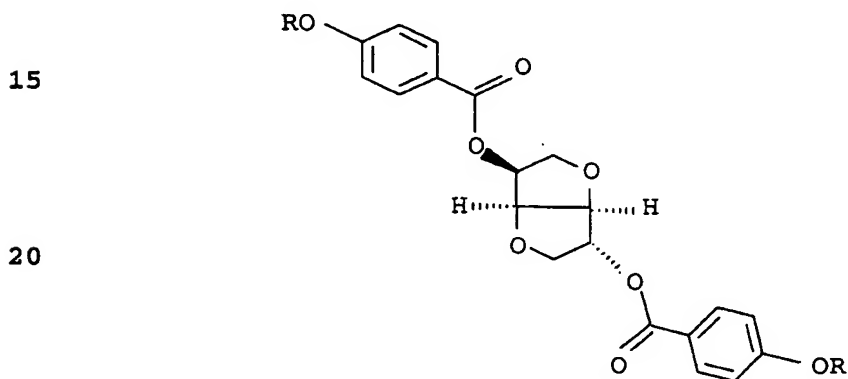


steht.

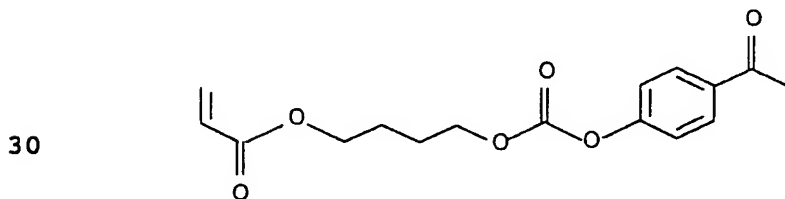
5

Chirale Verbindung 1 (CV1):

Gemäß Beispiel 1 der älteren deutschen Patentanmeldung
198 43 724.2 wurde durch Umsetzung von Bis[4'-hydroxyben-
10 zoyl]-1,4:3,6-dianhydrosorbit mit 4-Acryloyloxybutyloxycarbonylo-
xybenzoylchlorid die chirale Verbindung



25 hergestellt, worin R für den Rest



steht.

35 Es wurden flüssigkristalline Stoffgemenge (in den Tabellen als SG
abgekürzt) aus Komponenten A), gegebenenfalls B) und gegebenen-
falls C) hergestellt. In den nachfolgenden Tabellen verstehen
sich die Prozentangaben als Gew.-% und die Verhältnisangaben als
Gewichtsverhältnisse.

40

Komponente B):

Als Photoinitiatoren (b1)) wurden Irgacure® 184, 369 oder 907,
als Reaktivverdünner (b2)) Hexandiolldiacrylat (Laromer® HDDA,
45 BASF Aktiengesellschaft) oder Ethoxyethoxyethylacrylat und als
Verdünnungsmittel (b3)) Solvesso® 100/L33 oder Xylol verwendet.

Komponente C) :

Als Entschäumer/Entlüfter (c1)) wurden BYK® 57 oder TEGO® Airex 900 und als Gleit- und Verlaufshilfsmittel (c2)) BYK® 361 verwendet.

Tabelle 1

SG	Komponente A)	Komponente B)	Komponente C)	Viskosität
10	M1	-	-	29,9 Pa.s
1	M1 85%	15% Laromer® HDDA	-	nicht bestimmt
2	M1:CV1 (97:3) 84%	15% Laromer® HDDA	1% TEGO® Airex 900	~ 3 Pa.s
15	M1:CV1 (97:3) 96%	3% Irgacure® 907	1% TEGO® Airex 900	~39 Pa.s
4	M1:CV1 (97:3) 81%	15% Laromer® HDDA, 3% Irgacure® 907	1% TEGO® Airex 900	~ 4 Pa.s
20	M1:CV1 (97:3) 76%	20% Laromer® HDDA, 3% Irgacure® 907	1% TEGO® Airex 900	~ 2 Pa.s
6	M1:CV1 (97:3) 83,8%	15% Laromer® HDDA	1,2% BYK® 361	~ 3 Pa.s
25	M1:CV1 (97:3) 95,8%	3% Irgacure® 907	1,2% BYK® 361	~39 Pa.s
8	M1:CV1 (97:3) 80,8%	15% Laromer® HDDA, 3% Irgacure® 907	1,2% BYK® 361	~ 4 Pa.s
30	M1:CV1 (97:3) 75,8%	20% Laromer® HDDA, 3% Irgacure® 907	1,2% BYK® 361	~ 2 Pa.s

35 Stoffgemenge 1, 2, 4, 6, 8 und insbesondere 5 und 9 lassen sich problemlos im Siebdruck verdrucken.

Tabelle 2

SG	Komponente A)	Komponente B)	Komponente C)	Viskosität
40	M2	-	-	9,6 Pa.s
10	M2:CV1 (97:3)	-	-	~ 9 Pa.s
11	M2:CV1 (97:3) 84%	15% Laromer® HDDA	1% TEGO® Airex 900	~ 2 Pa.s
45				

Tabelle 2 (Fortsetzung)

SG	Komponente A)	Komponente B)	Komponente C)	Viskosität	
5	12	M2:CV1 (97:3) 81%	15% Laromer® HDDA, 3% Irga- cure® 907	1% TEGO® Airex 900	~ 2 Pa.s
	13	M2:CV1 (97:3) 83,8%	15% Laromer® HDDA	1,2% BYK® 361	~ 2 Pa.s
10	14	M2:CV1 (97:3) 80,8%	15% Laromer® HDDA, 3% Irga- cure® 907	1,2% BYK® 361	~ 2 Pa.s

Die Stoffgemenge 10, 11, 13 und insbesondere 12 und 14 lassen
15 sich problemlos im Siebdruck verdrucken.

Tabelle 3

20	SG	Komponente A)	Komponente B)	Komponente C)	Viskosität
	15	V1:CV1 (97:3)	-	-	nicht be- stimmt
	16	SG 15 96,95%	3% Irga- cure® 907	0,05% BYK® 361	nicht be- stimmt

25 Stoffgemenge 16 läßt sich problemlos im Siebdruck verdrucken.

Tabelle 4

30	SG	Komponente A)	Komponente B)	Komponente C)	Viskosität
	17	M3:CV1 (96,5:3,5) 90%	9% Laromer® HDDA	1% Tego® Airex 900	4,1 Pa.s
	18	M3:CV1 (96,5:3,5) 96%	3% Irgacure® 369	1% Tego® Airex 900	11,5 Pa.s
35	19	M3:CV1 (96,5:3,5) 87%	9% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369	1% Tego® Airex 900	4,4 Pa.s
40	20	M3:CV1 (96,5:3,5) 87%	9% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 184	1% Tego® Airex 900	3,8 Pa.s
45	21	M3:CV1 (95:5) 87%	9% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369	1% Tego® Airex 900	4,5 Pa.s

Tabelle 4 (Fortsetzung)

SG	Komponente A)	Komponente B)	Komponente C)	Viskosität
5	22	M3:CV1 (95:5) 87%	9% Ethoxy- ethoxy- ethylacry- lat 3% Irga- cure® 369	1% Byk® 57 4,3 Pa·s
10	23	M3:CV1 (96:4) 85,5%	10% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369	1,5 % Tego® Airex 900 2,8 Pa·s
15	24	M3:CV1 (97:3) 85,5%	10% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369	1,5 % Tego® Airex 900 2,5 Pa·s
20	25	M3:CV1 (97:3) 84%	9% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369 3 % Xylol	1% Tego® Airex 900 1,8 Pa·s
25	26	M3:CV1 (97:3) 83,5%	9% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369 3% Solv- esso® 100/L33	1,5 % Tego® Airex 900 2,0 Pa·s
30	27	M3:CV1 (96:4) 83,5%	9% Laromer® HDDA 3% Irga- cure® 369 4 % Xylol	1,5 % Tego® Airex 900 1,5 Pa·s

Die Stoffmenge 17 und 19 bis 27 ließen sich problemlos und mit guter Orientierung des flüssigkristallinen Stoffgemenges im Siebdruck verdrucken. Die Verfilmung der Drucke war gut und der Farbumschlag sehr deutlich ausgeprägt.

Druck/Beschichtungsbeispiele:

In allen nachfolgenden Beispielen wurde als Substrat Polyethylen-terephthalat-Folie (12 µm Dicke, Fa. Teijin) verwendet, welche mit dem erfindungsgemäßen Stoffgemenge 16 aus Tabelle 3 gemäß dem in der älteren deutschen Patentanmeldung 197 38 369.6 beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Verdünnungsmittel beschichtet worden war.

Herstellung der Basismischung 1 (BM 1):

35 Gew.-% Methoxypropylacetat, 35 Gew.-% Butylglykol, 20 Gew.-% Testbenzin und 10 Gew.-% Laroflex® MP45 (Vernetzungsmittel auf 5 PVC-Basis, Fa. BASF Aktiengesellschaft) wurden vermischt.

Herstellung der Basismischung 2 (BM 2):

55 Gew.-% Butylglykol, 25 Gew.-% Laroflex® MP45 (Fa. BASF Aktiengesellschaft), 15 Gew.-% n-Hexyldiglykol und 5 Gew.-% Methoxypropylacetat wurden vermischt. Bezogen auf diese Mischung wurden 0,2 Gew.-% Uvinul® 3039 (Licht-/Oxidationsschutzmittel, Fa. BASF Aktiengesellschaft) zugegeben.

15 Beispiel 1:

Eine Mischung von 20 Gew.-% Ultraphor® SF MO (ein durch UV-Licht anregbarer, optischer Aufheller) und 80 Gew.-% BM 1 wurde im Gewichtsverhältnis 1:39 mit BM 2 bis zu einem Gehalt von 0,5 Gew.-% 20 Ultraphor® SF MO in der Gesamtmischung verdünnt. Mit der so erhaltenen Druckfarbe wurde ein Bildmotiv auf die mit dem flüssigkristallinen Stoffgemenge beschichtete Seite der Kunststoffolie mittels Flachbettsiebdruck mit feinem Sieb (180 T) gedruckt. Nach der Trocknung wurde über dieses Bildmotiv ein schwarzer Vollton- 25 siebdruck mit gröberer Siebweite (120 T) aufgedruckt.

Die hierzu verwendete schwarze Druckfarbe wurde durch eindispersieren von 20 Gew.-% Ruß (CK3, Fa. Degussa) in 80 Gew.-% BM 1 und Verdünnen im Gewichtsverhältnis 1:1 mit BM 2 bis zu einem Gehalt 30 von 10 Gew.-% Ruß in der Gesamtmischung hergestellt.

Durch die Beschichtung mit der schwarzen Druckfarbe wird die Farbigkeit der flüssigkristallinen (cholesterischen) Schicht hervor- gehoben. Für den Betrachter ist visuell weder in Auf- noch in 35 Durchsicht das im Verbund versteckte Bildmotiv erkennbar. Durch Beleuchtung mit einer UV-Lampe (Fa. Camag, emittierte Wellenlänge 366 nm) wird das Bildmotiv (UV-Blauton) jedoch sichtbar.

Beispiel 2:

40

Eine Dispersion von 20 Gew.-% Ruß (CK3, Fa. Degussa) und 80 Gew.-% BM 1 wurde im Gewichtsverhältnis 1:9 mit BM 2 bis zu einem Gehalt von 2 Gew.-% Ruß in der Gesamtmischung verdünnt. Mit dieser Druckfarbe wurde ein Bildmotiv auf die mit dem flüssigkristalli- 45 nen Stoffgemenge beschichtete Seite der Kunststoffolie mittels Flachbettsiebdruck mit feinem Sieb (180 T) gedruckt. Nach der Trocknung wird über dieses Bildmotiv ein schwarzer Volltonsieb-

druck mit gröberer Siebweite (120 T) aufgedruckt.

Die hierzu verwendete schwarze Druckfarbe wurde durch eindisper-
gieren von 20 Gew.-% Paliogenschwarz L 0086 (Fa. BASF Aktienge-
5 sellschaft) in 80 Gew.-% BM 1 und Verdünnen im Gewichtsverhältnis
1:1 mit BM 2 bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% Paliogenschwarz L
0086 in der Gesamtmischung hergestellt.

Für den Betrachter ist visuell nur der Farbeffekt der flüssigkri-
10 stallinen (cholesterischen) Schicht und ein schwarzer Vollton-
druck erkennbar. Mittels IR-Photographie (Fa. EMO-Elektronik GmbH)
ist nur das Bildmotiv sichtbar, der schwarze Volltondruck wird
nicht reflektiert.

15 Beispiel 3

Eine Dispersion von jeweils 7,5 Gew.-% Ultraphor® SF MO und Ruß
(CK3) und 85 Gew.-% BM 1 wurde im Gewichtsverhältnis 1:9 mit BM 2
bis zu einem Gehalt von jeweils 0,75 Gew.-% Ultraphor® SF MO bzw.
20 Ruß (CK3) in der Gesamtmischung verdünnt. Mit dieser Druckfarbe
wurde ein Bildmotiv auf die mit dem flüssigkristallinen Stoffge-
menge beschichtete Seite der Kunststofffolie mittels Flachbett-
siebdruck mit feinem Sieb (180 T) gedruckt. Nach der Trocknung
wird über dieses Bildmotiv ein schwarzer Volltonsiebdruck mit
25 gröberer Siebweite (120 T) aufgedruckt.

Die hierzu verwendete schwarze Druckfarbe wurde analog Beispiel 2
hergestellt.

30 Durch die Beschichtung mit der schwarzen Druckfarbe wird die Far-
bigkeit der flüssigkristallinen (cholesterischen) Schicht hervor-
gehoben. Für den Betrachter ist visuell weder in Auf- noch in
Durchsicht das im Verbund versteckte Bildmotiv erkennbar. Sowohl
durch Beleuchtung mit UV-Lampe als auch mittels IR-Photographie
35 wird das Bildmotiv jedoch sichtbar.

Selbstverständlich können unterschiedliche (z.B. komplementäre)
UV- und IR-Bildmotive auch in separaten Drucken/Schichten appli-
ziert werden.

40

45

Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Stoffgemenge, enthaltend als Komponenten
5

A) eine flüssigkristalline Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formel Ia

10 $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M^1-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ Ia

und der Formel Ib

15 $Z^3-Y^5-A^3-Y^7-M^2-P$ Ib,

in welchen die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

20 P Wasserstoff, C₁-C₁₅-Alkyl, welches durch ein oder mehrere Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein kann und in welchem nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff, Schwefel, -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -O-CO-O- ersetzt sein können, oder eine Gruppierung -Y⁸-A⁴-Y⁶-Z⁴,
25 worin die Variablen die zuvor beschriebene Bedeutung besitzen,

Z¹ bis Z⁴ polymerisierbare Gruppierungen,

30 Y¹ bis Y⁸ eine chemische Einfachbindung, Sauerstoff, Schwefel, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -CO-NR-, -NR-CO-, -O-CO-NR-, -NR-CO-O- oder -NR-CO-NR-,

R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

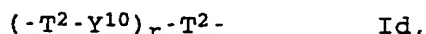
35 A¹ bis A⁴ Spacer mit 1 bis 30 C-Atomen, in welchen die Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Methyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiert und/oder durch Sauerstoff in Etherfunktion, Schwefel in Thioetherfunktion oder durch
40 nichtbenachbarte Imino- oder C₁-C₄-Alkyliminogruppen unterbrochen sein kann,

M¹ eine mesogene Gruppe der Formel Ic

45 $-T^1-Y^9-T^1'-$ Ic,

und

M² eine mesogene Gruppe der Formel Id



5 worin die Variablen in den Formeln Ic und Id unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

T¹, T^{1'} und T² zweiwertige gesättigte oder ungesättigte carbo- oder heterocyclische Reste,

10

Y⁹ und Y¹⁰ Brückenglieder gemäß der Definition von Y¹ bis Y⁸ oder -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CH=N-, -N=CH- oder -N=N-,

r ein Wert von 0, 1, 2 oder 3,

15

wobei die Reste T² und Y¹⁰ für den Fall, daß r verschieden von 0 ist, gleich oder verschieden sein können,

20

B) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

b1) Photoinitiatoren,

b2) Reaktivverdünnern und

25

b3) Verdünnungsmitteln,

30

C) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

c1) Entschäumen und Entlüftern,

c2) Gleit- und Verlaufshilfsmitteln

35

c3) thermisch härtenden oder strahlenhärtenden Hilfsmitteln,

c4) Substratnetz Hilfsmitteln,

40

c5) Netz- und Dispergierhilfsmitteln,

c6) Hydrophobierungsmitteln,

45

c7) Haftvermittlern und

- c8) Hilfsmitteln zur Verbesserung der Kratzfestigkeit,
- D) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 5 d1) Farbstoffen und
- d2) Pigmenten
- 10 und
- E) gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe der Licht-, Hitze- und/oder Oxidationsstabilisatoren.
- 15 2. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente A)
- eine flüssigkristalline Mischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel Ia
- 20 $Z^1-Y^1-A^1-Y^3-M^1-Y^4-A^2-Y^2-Z^2$ Ia
- und mindestens eine Verbindung der Formel Ib
- 25 $Z^3-Y^5-A^3-Y^7-M^2-P$ Ib,
- wobei die Variablen die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.
- 30 3. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als weitere Zusätze in Komponente B)
- b1) mindestens einen Photoinitiator,
- 35 b2) mindestens einen Reaktivverdünner, welcher photopolymerisierbare Gruppen enthält, und gegebenenfalls
- b3) Verdünnungsmittel
- 40 und gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten C), D) und E).
4. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend Komponente C) und gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Komponenten B), D) und E).
- 45

5. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Komponente B)
- 5 b1) mindestens einen Photoinitiator,
- b2) mindestens einen Reaktivverdünner, welcher photopolymerisierbare Gruppen enthält, und gegebenenfalls
- 10 b3) Verdünnungsmittel,
- Komponente C) und gegebenenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus der Gruppe bestehend den Komponente D) und E).
6. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach den Ansprüchen 1 bis 5, in welchen in Komponente A) der Anteil der Verbindungen der Formeln Ia und/oder Ib 40 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponente A), beträgt.
- 15 7. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach den Ansprüchen 1 bis 6, in welchen Z^1-Y^1 -, Z^2-Y^2 -, Z^3-Y^5 - und im gegebenen Fall Z^4-Y^6 -ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methacryloyloxy, Acryloyloxy und Vinyloxy.
- 20 8. Flüssigkristalline Stoffgemenge nach den Ansprüchen 1 bis 7 mit einer Viskosität bei 20°C von 0,5 bis 10,0 Pa.s.
- 25 9. Verwendung von flüssigkristallinen Stoffgemengen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 als Druckfarbe.
- 30 10. Verwendung von flüssigkristallinen Stoffgemengen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten.
- 35 11. Verwendung von flüssigkristallinen Stoffgemengen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 in elektrooptischen Bauteilen.
- 40 12. Verwendung von flüssigkristallinen Stoffgemengen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur fälschungssicheren Markierung von Gegenständen.
- 45 13. Verwendung von flüssigkristallinen Stoffgemengen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 zur Herstellung von Filmen oder Beschichtungen, welche im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm selektiv Licht reflektieren.
14. Polymerisate oder polymerisierte Filme, erhalten durch Polymerisation von flüssigkristallinen Stoffgemengen gemäß den

Ansprüchen 1 bis 8.

15. Verwendung von polymerisierten Filmen gemäß Anspruch 14 als optische Filter, Polarisatoren, Dekorationsmittel, fälschungssichere Markierungsmittel und Reflexionsmedien für die selektive Reflexion von Strahlung im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm.
16. Verfahren zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man
- i) flüssigkristalline Stoffgemenge gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 auf die Substrate aufbringt und gegebenenfalls eine Orientierung der flüssigkristallinen Stoffgemenge auf den Substraten herbeiführt,
 - ii) gegebenenfalls mindestens einen weiteren nicht flüssigkristallinen Druck oder mindestens eine weitere nicht flüssigkristalline Schicht aufbringt
- oder daß man die Schritte i) und ii) in umgekehrter Reihenfolge durchführt,
- iii) gegebenenfalls mindestens eine Absorptions- und/oder eine Schutz- und/oder eine gegebenenfalls thermisch aktivierbare Klebeschicht aufbringt und
 - iv) die in den Schritten i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) hergestellten Drucke und/oder Schichten aushärtet, wobei die Aushärtung entweder direkt nach Aufbringung jedes einzelnen Drucks oder jeder einzelnen Schicht der Schritte i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) oder gleichzeitig erfolgen kann.
17. Verfahren zum Bedrucken oder Beschichten von Substraten, welche im Wellenlängenbereich von 250 bis 1300 nm zumindest teilweise durchlässig sind, dadurch gekennzeichnet, daß man
- i) flüssigkristalline Stoffgemenge gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 auf die Substrate aufbringt und gegebenenfalls eine Orientierung der flüssigkristallinen Stoffgemenge auf den Substraten herbeiführt,
 - ii) gegebenenfalls mindestens einen weiteren nicht flüssigkristallinen Druck oder mindestens eine weitere nicht flüssigkristalline Schicht aufbringt

oder daß man die Schritte i) und ii) in umgekehrter Reihenfolge durchführt,

5 iii) gegebenenfalls mindestens eine Absorptions- und/oder eine Schutz- und/oder eine gegebenenfalls thermisch aktivierbare Klebeschicht aufbringt und

10 iv) die in den Schritten i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) hergestellten Drucke und/oder Schichten aushärtet, wobei die Aushärtung entweder direkt nach Aufbringung jedes einzelnen Drucks oder jeder einzelnen Schicht der Schritte i) und gegebenenfalls ii) und/oder iii) oder gleichzeitig erfolgen kann.

15 18. Substrate, auf welche flüssigkristalline Stoffgemenge gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 oder Polymerisate oder polymerisierte Filme gemäß Anspruch 14 aufgebracht sind oder welche gemäß einem Verfahren nach Anspruch 16 oder 17 bedruckt oder beschichtet sind.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/00915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K19/54 C09K19/00 C09K19/20 C09K19/38 C09D5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24 February 1999 (1999-02-24) & DE 197 35 829 A cited in the application	1-7
Y	DE 197 16 822 A (BASF AG) 29 October 1998 (1998-10-29) page 2, line 3 - line 54 page 17, line 64 - page 18, line 42 page 40, line 9 - page 41, line 50; claims 1-17 -/-	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2000

Date of mailing of the international search report

16/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter 1st Application No
PCT/EP 00/00915

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 00600 A (BASF AG ;MEYER FRANK (DE); SIEMENSMEYER KARL (DE); ETZBACH KARL HE) 9 January 1997 (1997-01-09) cited in the application page 21, line 24 -page 22, line 21 page 27, line 14 -page 28, line 22; claims 1-20	1-15, 18
Y	WO 96 02597 A (SCHUHMACHER PETER ;SIEMENSMEYER KARL (DE); SIERAKOWSKI CLAUDIA (DE) 1 February 1996 (1996-02-01) cited in the application the whole document	1-18
Y,P	DE 197 38 369 A (BASF AG) 25 March 1999 (1999-03-25) page 4, line 34 - line 65 page 24, line 61 -page 25, line 24	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/00915

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2328436	A	24-02-1999	DE 19835730 A	25-02-1999
			JP 11116538 A	27-04-1999
			NL 1009835 C	22-06-1999
			NL 1009835 A	22-02-1999
DE 19716822	A	29-10-1998	WO 9847979 A	29-10-1998
			EP 0977822 A	09-02-2000
WO 9700600	A	09-01-1997	DE 19532408 A	06-03-1997
			EP 0847432 A	17-06-1998
			JP 11513019 T	09-11-1999
WO 9602597	A	01-02-1996	DE 4441651 A	25-04-1996
			DE 19532419 A	06-03-1997
			AT 178636 T	15-04-1999
			BR 9510303 A	11-11-1997
			CN 1166851 A	03-12-1997
			CZ 9701529 A	17-06-1998
			DE 59505609 D	12-05-1999
			EP 0793693 A	10-09-1997
			ES 2130680 T	01-07-1999
			JP 10508882 T	02-09-1998
			US 5798147 A	25-08-1998
DE 19738369	A	25-03-1999	WO 9911733 A	11-03-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00915

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K19/54 C09K19/00 C09K19/20 C09K19/38 C09D5/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	GB 2 328 436 A (BASF AG) 24. Februar 1999 (1999-02-24) & DE 197 35 829 A in der Anmeldung erwähnt	1-7
Y	DE 197 16 822 A (BASF AG) 29. Oktober 1998 (1998-10-29) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 54 Seite 17, Zeile 64 - Seite 18, Zeile 42 Seite 40, Zeile 9 - Seite 41, Zeile 50; Ansprüche 1-17	1-18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Mai 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/06/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00915

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 00600 A (BASF AG ;MEYER FRANK (DE); SIEMENSMEYER KARL (DE); ETZBACH KARL HE) 9. Januar 1997 (1997-01-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 21, Zeile 24 -Seite 22, Zeile 21 Seite 27, Zeile 14 -Seite 28, Zeile 22; Ansprüche 1-20	1-15, 18
Y	WO 96 02597 A (SCHUHMACHER PETER ;SIEMENSMEYER KARL (DE); SIERAKOWSKI CLAUDIA (DE) 1. Februar 1996 (1996-02-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
Y,P	DE 197 38 369 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) Seite 4, Zeile 34 - Zeile 65 Seite 24, Zeile 61 -Seite 25, Zeile 24	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung..., die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2328436 A	24-02-1999	DE 19835730 A	25-02-1999
		JP 11116538 A	27-04-1999
		NL 1009835 C	22-06-1999
		NL 1009835 A	22-02-1999
DE 19716822 A	29-10-1998	WO 9847979 A	29-10-1998
		EP 0977822 A	09-02-2000
WO 9700600 A	09-01-1997	DE 19532408 A	06-03-1997
		EP 0847432 A	17-06-1998
		JP 11513019 T	09-11-1999
WO 9602597 A	01-02-1996	DE 4441651 A	25-04-1996
		DE 19532419 A	06-03-1997
		AT 178636 T	15-04-1999
		BR 9510303 A	11-11-1997
		CN 1166851 A	03-12-1997
		CZ 9701529 A	17-06-1998
		DE 59505609 D	12-05-1999
		EP 0793693 A	10-09-1997
		ES 2130680 T	01-07-1999
		JP 10508882 T	02-09-1998
		US 5798147 A	25-08-1998
DE 19738369 A	25-03-1999	WO 9911733 A	11-03-1999

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.